

ANNALEN
DER
PHYSIK UND CHEMIE.

BAND XC.

J. C. POGGENDORF

VERLEGER

LEIPZIG, 1866

VERLAG VON JOHANN NEUBAUER, LEIPZIG.

ANALYSIS



PHYSICAL AND CHEMICAL

OF

ANNALEN
DER
PHYSIK
UND
CHEMIE.



Dritte Reihe.

HERAUSGEGEBEN ZU BERLIN

VON

J. C. POGGENDORFF.

DREISSIGSTER BAND.

NEBST DREI KUPFERTAFELN.

LEIPZIG, 1853.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIOUS BARTH.



ANNALEN

DER

PHYSIK

UND

CHEMIE

UNTERRICHTS

BEREITUNG FÜR DEN

J. C. BOGENDORF

BRISBANE

PRINTED BY

ALFRED

PRINTED BY

ANNALEN
DER
PHYSIK
UND
CHEMIE.

HERAUSGEGEBEN ZU BERLIN

VON

J. C. POGGENDORFF.

NEUNZIGSTER BAND.

DER GANZEN FOLGE HUNDERT UND SECHS UND SECHSZIGSTER.

NEBST DREI KUPFERTAFELN.

LEIPZIG, 1853.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIOUS BARTH.





ANNALS

OF

PHYSICS

AND

CHEMISTRY

RESEARCHES IN PHYSICS

AND

J. C. JOGGENDOREK

PHYSICIST

OF THE UNIVERSITY OF MICHIGAN

ANNALS OF PHYSICS

LEIPZIG, 1952

PRINTED BY THE UNIVERSITY OF MICHIGAN

Inhalt

des Bandes XC der Annalen der Physik und Chemie.

Erstes Stück.

	Seite
I. Ueber die Entstehung von Theer aus ölbildendem Gase; von G. Magnus.	12
II. Chemisch-krystallographische Untersuchungen; von C. Rammelsberg.	42
III. Ueber die Stärke der galvanischen Polarisation; von W. Beetz.	66
IV. Ueber das specifische Gewicht des Selen; von F. G. Schaffgotsch.	82
V. Ueber die Zusammensetzung des Wernerit und seiner Zersetzungsproducte; von Gerhard vom Rath.	103
VI. Beitrag zur Theorie der vulkanischen und plutonischen Gesteinsbildung; von Dr. A. Streng.	137
VII. Ueber die Butter; von W. Heintz.	166
VIII. Untersuchung über das Wismuth; von R. Schneider.	174
IX. Ueber die Fessel'sche Rotationsmaschine; von Plücker.	

VI

	Seite
X. Der Tastengyrotrop und seine Anwendung zu physikalischen Zwecken und in der magnetischen Telegraphie; von E. Knorr.	177
XI. Ueber die Berechnung der Axenwinkel der zwei-axigen Krystalle; von E. Wilde gegen Hrn. Zamminer.	183
XII. Zwei neue stereoskopische Methoden; von W. Rollmann. . .	186
XIII. Notiz über die Polarisation des Lichts bei Brechung desselben durch Metall; von Demselben.	188
XIV. Notiz über das Tönen der Nebenbatterie; von K. W. Knochenhauer.	189
XV. Regenmengen in der Präsidentschaft Bengalen; grösste auf Erden.	190
XVI. Verlauf der Augustmeteore.	192

(Geschlossen am 19. September 1853.)

Zweites Stöck.

I. Ueber die Anwendung des Cyankaliums in der analytischen Chemie; von H. Rose.	193
II. Die Anwendung der magnetischen Induction auf Messung der Inclination mit dem Magnetometer; von W. Weber.	209
III. Gesetze der Anziehung der Elektromagnete; von J. Dub. . .	248
IV. Die Grundzüge eines thermo-chemischen Systems; von J. Thomsen (Fortsetzung I.)	261
V. Ueber die Zusammensetzung des Wernerits und seiner Zersetzungsproducte; von Gerhard vom Rath (Schluß).	288
VI. Ueber Pseudomorphosen, nebst Beiträgen zur Charakteristik einiger Arten derselben; von Th. Scheerer.	315
VII. Zweiter Beitrag zur Conchyliometrie; von J. H. T. Müller. .	323
VIII. Ueber eine Interferenz-Erscheinung bei einaxigen Krystallen in geradlinig polarisirtem Lichte; von G. S. Ohm.	327

VII

	Seite
IX. Beobachtungen über das Alpenglühen; von R. Wölff.	332
X. Die periodischen Sternschnuppen des Augusts; von G. v. Boguslawski.	339
XI. Ueber die Veränderungen der Rotationsaxe der Erde durch Veränderungen auf der Erdoberfläche; von Haedenkamp.	342
XII. Noch ein Wort über die Fessel'sche Rotationsmaschine.	348
XIII. Passiver Zustand des Nickels und Eisens; von J. Nicklés.	351
(Geschlossen am 14. October 1853.)	

Drittes Stück.

I. Ueber die wissenschaftliche Bestimmung der musikalischen Temperatur; von M. W. Drobisch.	353
II. Von den Vibrationsphänomenen beim Ausfließen von Flüssigkeiten durch kurze Ansatzröhren; von F. Savart.	389
III. Ueber die Faraday'sche Theorie der magnetischen Kraftlinien; von R. v. Rees.	415
IV. Gesetze der Anziehung der Elektromagnete; von J. Dub (Schluß).	436
V. Bemerkungen über die Niobsäure, die Pelopsäure und die Tantalsäure; von H. Rose.	456
VI. Eine Anwendung der Schwungkraft; von O. H. Schellbach.	472
VII. Die Farben des Mausits; von W. Haidinger.	474
VIII. Paläo-Krystalle, durch Pseudomorphose verändert; von Demselben.	479
IX. Ueber die Anwendung der Photographie auf das Studium gewisser Polarisationsphänomene; von W. Crookes.	483
X. Ueber die Ursache des Vorkommens abnormer Figuren in photographischen Abbildungen polarisirter Ringe; von G. G. Stokes.	488
XI. Untersuchungen über die Alkaloide der Chinarinden; von L. Pasteur.	498

VIII

Seite

XII. Verwandlung der Weinsäure in Traubensäure. Entdeckung der unwirksamen Vveinsäure. Neue Methode der Zerlegung von Traubensäure in Rechts- und Linksweinsäure; von Demselben.	504
XIII. Notiz über die latente und specifische Wärme des Eises; von Ångström.	509
(Geschlossen am 15. November 1853.)	

Viertes Stück.

I. Ueber die Anwendung der mechanischen Wärmetheorie auf die thermo-elektrischen Erscheinungen; von R. Clausius.	513
II. Resultate aus directen Messungen der Sonnenwärme; von C. L. Althaus.	544
III. Ueber das Verhalten des Schwefelarseniks gegen kohlen-saures Alkali; von H. Rose.	565
IV. Experimentell physikalische Mittheilungen; von Otto Seyffer.	570
V. Ueber die Bedeutung der Polarisationsebene in der Optik; von A. J. Ångström.	582
VI. Zur Entdeckung des Phosphors bei Vergiftungen; von A. Lipowitz.	600
VII. Ueber die Wirkung complementar gefärbter Gläser beim binocularen Sehen; von E. Brücke.	606
VIII. Ueber die fixen Linien im Spectrum des Sonnenlichts; von C. Kuhn.	609
IX. Ueber den Cancrinit aus dem Tunkinskischen Gebirge; von N. v. Kokscharow.	613
X. Ueber die Darstellung grosser, als Turmaline zu optischen Zwecken brauchbarer Krystalle vom schwefelsauren Jod-Chinin (Herapathit); von W. B. Herapath.	616

XI. Ueber die Links-Kamphersäure und den Links-Kampher; von J. Chautard.	622
XII. Reflexion von dunkler Wärme an Glas und Steinsalz; von F. de la Provostaye und E. Desains.	623
XIII. Erscheinungen beim Auströpfeln gewisser Flüssigkeit auf die Oberfläche eines Aethers; von Sire.	626
XIV. Tafel über das specifische Gewicht des Wassers bei verschie- denen Temperaturen, nach Versuchen von Hasler.	628
(Geschlossen am 16. December 1853.)	

Nachweis zu den Kupfertafeln.

- Taf. I. — Rammelsberg, Fig. 1, S. 42; Fig. 2, 3, 4, S. 14; Fig. 5, S. 16; Fig. 6, S. 18; Fig. 7, S. 22; Fig. 8, S. 24; Fig. 9a u. 9b, S. 26; Fig. 9c, S. 27; Fig. 9d, S. 28; Fig. 9, S. 29; Fig. 10 u. 11, S. 30; Fig. 12, S. 31; Fig. 13, S. 32; Fig. 14, S. 33; Fig. 15, S. 34; Fig. 16, S. 35; Fig. 17—19, S. 36; Fig. 20, S. 38; Fig. 21—23, S. 40.
- Taf. II. — Vveber, Fig. 1, S. 242; Fig. 2, S. 243; Fig. 3, S. 244; Fig. 4, S. 245; Fig. 5, S. 246. — Ohm, Fig. 6, S. 330. — Fessel, Fig. 7, S. 348. — Knorr, Fig. 8 u. 9, S. 179.
- Taf. III. — R. v. Rees, Fig. 1, S. 419; Fig. 2, S. 428. — Schellbach, Fig. 3, S. 472; Fig. 4, S. 473. — Crookes, Fig. 5 bis 8, S. 487. — Seyffer, Fig. 9, S. 571; Fig. 10 u. 11, S. 572; Fig. 12, S. 573; Fig. 13, S. 574; Fig. 14, S. 575; Fig. 16 u. 17, S. 577. — Althans, Fig. 18, S. 558; Fig. 19, S. 560; Fig. 20, S. 555.

Berichtigungen.

Zum Aufsatz von Rollmann Bd. 89

S. 351 Z. 12 v. o. l. Finger statt Figur.

Zum Aufsatz von Quintus-Idilius Bd. 89

S. 392 Z. 7 v. o. l. in Formel (1)

$$e^{-\frac{-(\gamma-1)(m-A_m)}{\pm \cos \varpi A_m \mp \frac{\varpi \varpi + \lambda \lambda - \lambda \gamma}{\varpi \gamma} \sin \varpi A_m}} = 0$$

statt

$$e^{-\frac{-(\gamma-1)(m-A_m)}{\pm \cos \varpi A_m \pm \frac{\varpi \varpi + \lambda \lambda - \lambda \gamma}{\varpi \gamma} \sin \varpi A_m}} = 0.$$

Zum Aufsatz von R. Clausius Bd. 90

S. 533 Z. 13 v. o ist statt »dem Abkühler« zu lesen: dem Theile,
wo die kalte Luft comprimirt wird.

DER PHYSIK UND CHEMIE.

BAND XC.

I. Ueber das Entstehen von Theer aus ölbildendem Gase; von G. Magnus.

Mehr als sechzig Jahre sind verflossen, seitdem man angefangen Gas zur Beleuchtung zu benutzen, aber dennoch ist die Eigenschaft, auf welcher seine Leuchtkraft, und somit seine ganze Anwendung beruht, nämlich die Ausscheidung von Kohle in der Glühhitze, nicht vollständig bekannt.

Die Entdecker des ölbildenden Gases, die Holländischen Physiker Deiman, van Troostwyk, Lawrenberg und Bondt ¹⁾ erwähnen schon in ihrer ersten Bekanntmachung 1795 die Abscheidung von Kohle in der Glühhitze aus diesem Gase. Seitdem sind verschiedene Untersuchungen sowohl über dieses Gas, als auch über das aus Steinkohlen veröffentlicht. Ausser der Wiederholung der holländischen Versuche, welche Vauquelin und Hecht ²⁾ auf Veranlassung der Philomatischen Gesellschaft zu Paris vornahmen, haben später Berthollet ³⁾, Th. Thomson ⁴⁾, Th. de Saussure ⁵⁾, Dr. Henry ⁶⁾, Brande ⁷⁾, J. Davy ⁸⁾ so wie G. Bischoff in Bonn ⁹⁾ sich theils mit Steinkohlengas, theils mit Grubengas, theils mit den verschiedenen Kohlenwasserstoffgasen beschäftigt.

1) *Journal de Physique* *XLV*, 246 und Gilbert's *Annalen* II, 201.

2) *Annales de Chimie* *XXI*, 64 und Gilbert's *Annalen* II, 210.

3) *Mémoires de l'Institut* *IV*, 269.

4) *Proceedings of the Glasgow Phil. Soc.* *I*, 165.

5) *Annales de Chim.* *LXXVIII*, 57, auch Gilbert's *Annalen* *XLII*, 349.

6) *Philosoph. Transact. for* 1808. 282 und *for* 1821. 136.

7) *Philos. Transact. for* 1820. 11.

8) *Edinb. Journ. of Scienc.* *IV*, 43.

9) *Jameson's Journal* *XXIX*, 309 u. *XXX*, 127.

Zu diesen sind in neuerer Zeit noch Frankland's ¹⁾ vortreffliche *Beiträge zur Kenntniss des Processes der Gasbereitung* gekommen, die zum Zwecke haben, die Vorzüge des Verfahrens von White darzuthun, der das Steinkohlengas dadurch schneller aus den glühenden Retorten, in denen es erzeugt worden, fortschafft, daß er andre Gase, die aus glühenden Holzkohlen oder Coaks und Wasserdämpfen bereitete werden, in diese einleitet. Da indess Frankland sich nur mit dem Steinkohlengas beschäftigt hat, das ein Gemisch aus verschiedenen Gasen ist, so konnte die Zersetzung des reinen ölbildenden Gases von ihm nicht weiter verfolgt werden.

Eine Untersuchung, welche die Zersetzung dieses Gases speciel behandelt, ist von Marchand ²⁾. Dieser leitete ölbildendes Gas, das aus Schwefelsäure und Alkohol dargestellt war, durch Kalkmilch und Schwefelsäure, um es zu reinigen, ferner über kaustisches Kali, um es zu trocknen, und sodann durch eine glühende Röhre, die mit Kupferdraht gefüllt war. Das Gas, das aus dieser Röhre kam, analysirte er, indem er es durch eine mit Kupferoxyd gefüllte glühende Glasröhre leitete, und die Menge des gebildeten Wassers so wie der Kohlensäure bestimmte. Er fand, daß es anfangs fast reines Sumpfgas war, nachdem aber die Röhre die volle Weißglühhitze angenommen hatte, bestand es aus fast reinem Wasserstoff. Aller Kohlenstoff hatte sich ausgeschieden.

Das aus Schwefelsäure und Alkohol erzeugte ölbildende Gas hat, nachdem es so weit als möglich von schweflichter Säure, Aether und Weinöldämpfen befreit ist, einen eigenthümlichen Geruch. Als ich aber solches Gas durch eine glühende Glasröhre leitete, bemerkte ich, daß jener Geruch verschwunden war, und daß das Gas den Geruch von Steinkohlentheer angenommen hatte. Diese Beobachtung veranlaßte die folgenden Versuche.

Bei Gelegenheit einer früheren Bekanntmachung über

1) Liebig und Wöhler *Annalen der Chemie und Pharmacie* LXXXII. 1.

2) *Journal für praktische Chemie* XXVI, 478.

das Carbylsulphat habe ich erwähnt, daß sich das ölbildende Gas ganz gut darstellen lasse, indem man in einem geräumigen Kolben Schwefelsäure mit etwa $\frac{1}{16}$ ihres Gewichts Alkohol mischt und erhitzt, bis die Masse anfängt sich zu färben, und dann durch einen Welter'schen Trichter, der durch den im Halse des Kolbens befindlichen Kork geht, von Zeit zu Zeit kleine Mengen Alkohol nachgießt. Hr. Mitscherlich hat seitdem vorgeschlagen, den Alkohol dampfförmig zuzufügen, indem man ihn in einem besonderen Kolben kocht, und die Dämpfe in die zuvor mit 30 Proc. Wasser verdünnte und bis 165° C. erhitzte Schwefelsäure leitet. Zwar sagt Hr. Mitscherlich, daß man gut thue, um das Gas schnell und bequem darzustellen, sich der ursprünglichen Methode zu bedienen, und zu 4 Theilen Schwefelsäure auf einmal einen Theil Alkohol hinzuzufügen und vorsichtig zu erwärmen; indess habe ich gefunden, daß die Methode, bei welcher der Alkohol als Dampf in die Schwefelsäure geleitet wird, sowohl in Bezug auf Schnelligkeit der Darstellung als auf Reinheit des Gases allen andern vorzuziehen ist, und habe mich deshalb dieser stets bedient.

Um das Gas von allem Weinöl und Aether so wie von etwa vorhandener schweflichter Säure zu befreien, die übrigens niemals zu bemerken war, wurde es zunächst durch mehrere Gefäße mit concentrirter Schwefelsäure und sodann durch kaustisches Kali geleitet. Um ferner auch sicher zu seyn, daß keine fremde Gasarten beigemischt waren, wurde eine kleine Quantität des Gases über Quecksilber aufgefangen und rauchende Schwefelsäure hinzugebracht. Bisweilen wurde etwas davon über Wasser mit Chlorgas gemischt, von dem eine Probe durch kaustisches Kali vollständig absorbirt wurde. Nachdem dann das holländische Oel sich gebildet hatte, wurde kaustisches Kali hinzugefügt, um das überflüssige Chlorgas fortzuschaffen. Selbst wenn das auf diese Weise als rein erkannte ölbil-

1) Poggendorff's Annalen XLVII, 524.

1) Mitscherlich, Lehrbuch der Chemie 4te Aufl. I. 196.

dende Gas bis zum Glühen in einer Glasröhre erhitzt wurde, so entstand Theer.

Man konnte glauben, daß das Gas vielleicht noch geringe Spuren von Sauerstoff enthielt, da nach den Untersuchungen von Schrötter über das Leuchten des Phosphors sich noch Spuren desselben in Gasarten finden, die auf mannigfaltige Weise gereinigt sind. Von diesen konnte zwar die ziemlich beträchtliche Menge des Theers nicht herrühren, um aber sicher zu seyn, daß der Theer sich bilde, selbst wenn das Gas vollkommen frei von Sauerstoff ist, wurde ölbildendes Gas durch eine lange Glasröhre geleitet, die an ihrem einen Ende ein Stück Phosphor enthielt, mit dem andern aber unter Quecksilber tauchte. Nachdem das Gas eine längere Zeit durch die Röhre geströmt hatte, und vorausgesetzt werden konnte, daß alle atmosphärische Luft entfernt sey, wurde der Phosphor geschmolzen, und dadurch das Gas auch von der letzten Spur von Sauerstoff befreit. Als nun in ziemlicher Entfernung vom Phosphor die Röhre bis zum Glühen erhitzt wurde, entstand sogleich Theer.

In ähnlicher Weise wurde eine an dem einen Ende zugeschmolzene und gekrümmte Glasröhre mit ölbildendem Gase gefüllt und mit Quecksilber gesperrt; darauf wurde zunächst etwas Phosphor in den gekrümmten Theil gebracht und daselbst geschmolzen. Sodann wurde die Röhre an einer andern Stelle bis zum Glühen erhitzt, worauf der Theer sich nach kurzer Zeit an der innern Wand der Röhre verdichtete. Es ist also außer Zweifel, daß dieser entsteht, auch wenn vollkommen von Sauerstoff befreites ölbildendes Gas der Glühhitze ausgesetzt wird; und daß er daher nichts anderes als die Bestandtheile dieses Gases d. i. Kohlenstoff und Wasserstoff enthalten kann.

Wurde der obere Theil einer gekrümmten Röhre oder Glocke, die mit dem reinen Gase gefüllt und mit Quecksilber gesperrt war, in einem Bade von leichtflüssigem Metall erhitzt, dessen Temperatur wenig höher als die des kochenden Quecksilbers war, so nahm das Gas nicht den

Geruch von Theer an, sondern behielt seinen ursprünglichen Geruch. Die Bildung des Theers aus dem ölbildenden Gase beginnt daher bei einer Temperatur, die jedenfalls höher als 360° C. ist, und sie scheint nicht unter der Rothglühhitze einzutreten.

Bei der dunklen Rothgluth entsteht aber der Theer in solcher Menge, daß er sich in Tropfen sammelt. Derselbe ist nur theilweise flüchtig, denn versucht man ihn zu destilliren, so bleibt immer etwas Kohle zurück. Er ist daher auch nicht immer von gleicher Beschaffenheit, denn bald fällt er heller, bald dunkler aus.

Wenn sich der Theer bildet, so vermindert sich das Volumen des Gases, aus dem er entsteht. Diese Verminderung ist verschieden je nach der Zersetzung, welche der Theer selbst erfährt. Bei verschiedenen Bestimmungen betrug das Volumen des zurückgebliebenen Gases, bei der Temperatur und unter dem Drucke des angewandten:

84,4 Proc.

93,6

92,1

89,4

88,9

Im Mittel 89,7 Proc. von diesem.

So wie das Volumen des zurückbleibenden Gases ungleich ausfällt, so ist auch seine Zusammensetzung verschieden. Stets bestand es zum größten Theile aus Sumpfgas, doch enthielt es außer etwas unzersetztem ölbildenden Gase und den Dämpfen von Theer, auch Wasserstoff. Die Mengen aber, in welchen diese Substanzen sich fanden, waren verschieden. Dabei aber brannte das zurückgebliebene Gas stets mit einer ziemlich leuchtenden Flamme, etwa wie die des gewöhnlichen Leuchtgases aus Steinkohlen.

Wurde das ölbildende Gas der vollen Weisglühhitze ausgesetzt, so verminderte sich sein Volumen nicht, sondern es vermehrte sich. Eine Porcellanröhre wurde an dem einen Ende verschlossen, und an dem andern durch eine Glasröhre so mit einer durch Quecksilber gesperrten Glocke

in Verbindung gebracht, daß das Gas aus der Röhre ungehindert in die Glocke, und aus dieser wieder in die Röhre zurückgelangen konnte. Nachdem Röhre und Glocke ganz mit ölbildendem Gase gefüllt worden, wurde die erstere in einem Windofen in einer Länge von 18 Zoll bis zum Weisglühen erhitzt. Damit hierbei das Gas sich frei ausdehnen konnte, wurde die Glocke, die ziemlich tief in das Quecksilber tauchte, aus diesem allmähig herausgezogen, und später während der Abkühlung des Porcellanrohrs wieder eingesenkt. Als nach Beendigung des Versuchs das Gas wieder unter den früheren Druck und auf die frühere Temperatur gebracht war, hatte sich sein Volumen verdoppelt. Die Untersuchung zeigte, daß es jetzt fast aus reinem Wasserstoff bestand, das kaum den Geruch von Theer hatte. Ganz ähnlich verhielt sich das ölbildende Gas, als es sehr langsam durch eine Porcellanröhre geleitet wurde, die vollkommen weisglühend war. Es bildete sich kein Theer, dagegen schied sich eine große Menge Kohle ab, und das Gas, das aus der Röhre herauskam, war fast reines Wasserstoffgas, frei von dem Theegeruch.

Es geht hieraus hervor, daß der Theer nur in der Rothglühhitze entsteht, durch Weisglühhitze hingegen wieder in Kohle und in Wasserstoff zerlegt wird.

Eine nähere Einsicht in den Vorgang bei seiner Bildung war nur möglich durch eine Untersuchung seiner Zusammensetzung. Um eine für die Analyse hinreichende Menge zu gewinnen, wurde das auf die oben angegebene Weise gereinigte ölbildende Gas durch eine Glasröhre geleitet, die einen Durchmesser von etwa 0,4 Zoll hatte und die in einer Länge von 15 Zoll rothglühend war. Der entstandene Theerdampf wurde, um ihn zu verdichten, mit dem zersetzten Gase durch eine lange dünne Glasröhre geleitet, die nur 0,2 Zoll Durchmesser hatte. Auf diese Weise gewann man, innerhalb eines Tages, eine zur Analyse hinreichende Menge Theer, etwa 0,3 Grammes.

Wird eine nicht flüchtige organische Substanz in einer unveränderlichen Temperatur erhalten, bei welcher sie sich

zersetzt, so bilden sich während der ganzen Zeit der Erhitzung dieselben flüchtigen Producte, bis eine bei dieser Temperatur nicht flüchtige Verbindung zurückbleibt. Steigt aber die Temperatur, so wird auch diese Verbindung wieder zersetzt; es bilden sich neue flüchtige Producte, und es bleibt eine andere nicht flüchtige Verbindung zurück. Dieser Vorgang wiederholt sich, bis schliesslich nur Kohle als Rückstand bleibt. Wenn daher die Temperatur nicht vollkommen constant ist, so entstehen mit der Aenderung derselben verschiedene flüchtige Verbindungen, und ebenso entstehen solche, wenn die erhitzte Substanz nicht überall derselben Temperatur ausgesetzt wird. Diefs ist aber fast immer der Fall, denn an den Wänden der Gefässe ist die Hitze stets gröfser als in ihrer Mitte. Daher entstehen bei der trocknen Destillation immer gleichzeitig verschiedene Zersetzungsproducte, um so mehr als nicht nur die nicht flüchtigen Reste der Zersetzung mit steigender Temperatur immer wieder zersetzt werden, sondern auch die flüchtigen, wenn sie zersetzbar sind. Daher kommt es, dafs auch der Theer aus dem ölbildenden Gase ein Gemisch von verschiedenen Zersetzungsproducten ist. Denn man ist aufser Stande die Temperatur der glühenden Röhre, in welcher er erzeugt wird, constant zu erhalten. Ausserdem ist an den Wänden dieser Röhre die Temperatur stets höher als in ihrer Mitte, wo das hindurchgehende Gas eine Abkühlung bewirkt; und endlich ist der beim Eintreten in die Röhre sich bildende Theerdampf der Hitze länger ausgesetzt, und nimmt daher eine höhere Temperatur an, als der an einer andern Stelle der Röhre z. B. nahe beim Austritt des Gases gebildete.

Nicht immer fiel daher der Theer gleich aus, bisweilen war er, wie schon oben bemerkt, dunkler, bisweilen heller; bisweilen war er so flüchtig, dafs man ihn in einem unbedeckten Gefäfs nicht wägen konnte. Dann aber einige Zeit der Luft ausgesetzt verflüchtigte sich ein Theil, und darnach war es möglich den zurückgebliebenen in einem Porcellanschiffchen zu wägen, ohne diefs zu bedecken.

Wenn sich flüchtige Substanzen zersetzen, so brauchen die Producte der Zersetzung nicht wieder flüchtig zu seyn, und bei der Zersetzung des ölbildenden Gases bilden sich auch nicht flüchtige Producte, da, wie schon bemerkt, der Theer nicht vollkommen destillirbar ist.

Gewiss wäre es wünschenswerth gewesen, die elementare Zusammensetzung jedes einzelnen Zersetzungsproductes zu ermitteln. Allein da man für jetzt nicht im Stande ist, diese Producte zu trennen, so mußte ich mich begnügen, den ganzen Theer zu analysiren. Es ist indess einleuchtend, daß es nicht möglich war ihn immer von gleicher Beschaffenheit zur Analyse anzuwenden; und daher rühren die Abweichungen in den Resultaten.

Die Analysen wurden auf die Weise ausgeführt, daß die Substanz in einem Schiffchen aus Porcellan abgewogen und mit diesem in das mit Kupferoxyd gefüllte Rohr gebracht wurde. Während der Verbrennung wurde Sauerstoff über das Kupferoxyd geleitet. Der Theer hat die unangenehme Eigenschaft, daß er sich leicht über den Rand des Schiffchens zieht, wenn er warm wird, und sich dann in dem hinteren Theile der Röhre an den Wänden derselben verbreitet. Um dies zu hindern, wurde hinter dem Schiffchen noch eine Quantität Kupferoxyd gebracht, die während der Verbrennung der Substanz bis zum Glühen erhitzt ward, so daß der Theer sich sogleich zersetzte, sobald er mit diesem Kupferoxyd in Berührung kam.

Die Analysen ergaben folgende procentische Zusammensetzung für den Theer:

	Kohlen- stoff.	Wasser- stoff.	Verlust oder Sauerstoff.	Summa.
I.	94,106	6,066	—	100,172
II.	92,461	6,652	0,887	100,000
III.	93,403	6,808	—	100,211
Im Mittel	93,323	6,508		

Diese Zusammensetzung stimmt ziemlich gut mit der des Naphthalins, das aus

Kohlenstoff	93,75 Proc.	= 5 C
Wasserstoff	6,25	= 2 H
	100,00	5 C + 2 H

besteht.

Der Geruch des Theers ist auch dem des Naphthalins ganz ähnlich; und bisweilen fanden sich, besonders wenn der flüchtigere Theil verdunstet war, kleine weiße Krystalle in demselben, die offenbar nichts anderes als Naphthalin waren. Man könnte daher den Theer als eine Mischung von verschiedenen Kohlenwasserstoffen betrachten, welche mit dem Naphthalin isomer sind, oder als eine Auflösung von Naphthalin in solchen isomeren Verbindungen.

Nimmt man an, daß das ölbildende Gas nur in Naphthalin und in Sumpfgas zerfällt, so sind acht Volumina ölbildendes Gas erforderlich, um sechs Volumina Sumpfgas und ein Aequivalent Naphthalin zu bilden.

1 Naphthalin	= 5 C + 2 H
6 Sumpfgas	= 3 C + 6 H
8 ölbildendes Gas	= 8 C + 8 H

Es müßten folglich sechs Achtel oder 75 Proc. von dem Volumen des angewandten ölbildenden Gases als Sumpfgas zurückbleiben. Bei den oben erwähnten Versuchen ist immer etwas mehr als 75 Proc. zurückgeblieben. Aber es war auch, wie schon oben bemerkt, nicht alles ölbildende Gas zersetzt; auch hatte sich ein, wenn auch nur geringer, Theil des Theers wieder in Kohle und Wasserstoff zersetzt.

Nur das ölbildende Gas liefert einen Theer. Das Sumpfgas bleibt hingegen selbst bei der Temperatur unverändert, bei welcher das aller schwerschmelzbarste böhmische Glas weich wird. In der Weißglühhitze zerfällt es jedoch in Kohlenstoff und Wasserstoff.

Es ergibt sich hieraus, daß die Zersetzung des ölbildenden Gases in der Weise stattfindet, daß dasselbe in der Rothglühhitze sich in Theer und in Sumpfgas zerlegt, und daß diese beide, sowohl der Theer als das Sumpfgas, in der Weißglühhitze sich wieder in Kohlenstoff und Wasserstoff zerlegen.

Man kann deshalb das Sumpfgas gleichsam als ein Zersetzungsproduct des ölbildenden Gases betrachten. Aber das ölbildende Gas wird selbst immer durch eine Zersetzung erhalten, und ist daher auch als ein Zersetzungsproduct anzusehen. Dafs aber dieser Körper, der in seiner chemischen Zusammensetzung wie in seinen physikalischen Eigenschaften soweit von den organischen theergebenden Substanzen entfernt ist, einen Theer lieferte, war für mich sehr überraschend.

Es mag auffallend erscheinen, dafs die Entstehung des Theers aus dem ölbildenden Gase nicht schon früher beobachtet worden ist, um so mehr als unter den vielen Personen, welche dasselbe einer hohen Temperatur ausgesetzt haben, mehrere einen empyreumatischen Geruch bemerkten. Schon die Holländischen Physiker ¹⁾ erwähnen denselben, und Berthollet bestätigte diese Angabe ²⁾. Auch G. Bischoff ³⁾ bemerkte, als er das Gas aus einer Steinkohlengrube durch eine glühende Porcellanröhre leitete, einen empyreumatischen Geruch, von dem er sagt, dafs er ähnlich dem von Terpentin gewesen. Ebenso beobachtete er weifse Dämpfe, welche concentrirte Schwefelsäure braun färbten, auch fand er sogar einzelne Tropfen von einem grünlichen zähen Oele. Aber er hat den Gegenstand nicht weiter verfolgt. Marchand dagegen konnte, da er die Producte der Zersetzung sogleich über Kupferoxyd leitete, und als Kohlensäure und Wasser bestimmte, die Bildung von Theer nicht wahrnehmen.

Zwar sollte man voraussetzen, dafs bei der ausgedehnten Anwendung dieses Gases die Erzeugung von Theer aus demselben hätte öfter beobachtet werden müssen. Indefs liegt der Grund, weshalb dies nicht geschehen, theils darin, dafs der Theer nur in der Rothglühhitze entsteht, in höherer Temperatur aber das Gas nur Kohle und Wasserstoff liefert; theils darin, dafs das Steinkohlengas selbst

1) *Journal de Physique* Tome XLV, p. 251.

2) *Mémoires de l'Institut* Tome IV, p. 299.

3) *Edinburgh New. Philos. Journal* by Jameson XXIX, 325.

immer Theerdämpfe beigemischt enthält, so daß man, wenn neuer Theer sich in der Rothglühhitze aus demselben bildet, ihn nicht beobachten kann.

Das Entstehen von Theer aus ölbildendem Gase zeigt, daß dies sich viel mehr als das Sumpfgas den organischen, aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehenden Verbindungen, namentlich denen, welche in höherer Temperatur empyreumatische Oele oder Theere bilden, anreicht. Die leichtere Zersetzbarkeit dieses Gases ist auch der Grund, weshalb es leichter Verbindungen mit anderen Körpern, wie Chlor und wasserfreie Schwefelsäure, eingeht, als das Sumpfgas.

In Bezug auf die Fabrikation des Steinkohlengases führen die Versuche zu dem Schlusse, daß der Theer, welcher stets als Begleiter dieses Gases auftritt, sich auf zwei verschiedene Weisen bildet. Theils nämlich durch Zersetzung des bereits erzeugten ölbildenden Gases, theils gleichzeitig mit diesem unmittelbar aus der Substanz der Kohle. Denn, auch wenn die Kohle nicht geeignet wäre ölbildendes Gas zu bilden, so würde sie doch, ebenso wie die meisten vegetabilischen Stoffe, wie Holz, Cellulose, Torf, Zucker, Weinsäure und viele andere, einen Theer oder empyreumatische Oele bilden. Dieser letztere Antheil ist, da die Steinkohlen Stickstoff enthalten, auch Stickstoff haltend, und liefert die in neuester Zeit so wichtig gewordenen Verbindungen, Anilin, Leucolin etc. Der aus der Zersetzung des ölbildenden Gases entstandene ist frei von Stickstoff, und liefert vorzugsweise Naphthalin.

II. Chemisch-krystallographische Untersuchungen; von C. Rammelsberg.

Jodsäure.

Die Jodsäure soll nach Serullas in sechsseitigen Tafeln, anscheinend Octaëdersegmenten, krystallisiren.

Zersetzt man jodsauren Baryt durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure, und dampft das Filtrat ein; so erhält man unter günstigen Umständen ziemlich große Krystalle von Jodsäurehydrat. Dieselben gehören dem *zweigliedrigen* System an, und lassen sich aus einem Rhomben-octaëder als Grundform ableiten, dessen Seitenkanten durch das verticale rhombische Prisma p (erstes zugehöriges Paar), und dessen schärfere Endkanten auch das horizontale rhombische Prisma q (zweites Paar) abgestumpft werden. An diesem Hauptoctaëder $0 = a : b : c$, welches jedoch an den Krystallen nicht beobachtet wurde, beträgt die Neigung der Flächen

in den schärferen Endkanten = $75^{\circ} 10'$

„ stumpferen „ = $124 \quad 20$

„ Seitenkanten = $133 \quad 48$

Das Axenverhältniß ist

$$a : b : c = 0,58903 : 1 : 1,1903$$

Die Krystalle sind Combinationen des ersten und zweiten Paares, des zweifach stumpferen und zweifach schärferen von letzterem, und der Endfläche (s. Taf. I. Fig. 1).

$$p = a : b : \infty c \qquad q^2 = b : 2c : \infty a$$

$$q = b : c : \infty a \qquad c = c : \infty a : \infty b$$

$$\frac{q}{2} = b : \frac{1}{2}c : \infty a.$$

Die wichtigsten Kantenwinkel sind:

Berechnet.

Beobachtet.

$$p : p \text{ an } a =$$

$$*119^{\circ} \quad 0' \quad 1)$$

$$„ a = 61^{\circ} \quad 0'$$

1) Die mit einem Stern bezeichneten Werthe sind hier, wie immer, als Basis der Berechnung benutzt.

	Berechnet.	Beobachtet.
$q : q \text{ an } c =$	$80^\circ 4'$	
" $b =$	$99 56$	$99^\circ 53'$
$q : c =$		$* 130 2$
$\frac{q}{2} : \frac{q}{2} \text{ an } c =$	$118 28$	
" $b =$	$61 32$	
$\frac{q}{2} : c =$	$149 14$	$149 16$
$q : \frac{q}{2} =$	$160 48$	
$q^2 : q^2 \text{ an } c =$	$45 34$	
" $b =$	$134 26$	
$q^2 : c =$	$112 47$	$112, \text{approxim.}$
$q : q^2 =$	$162 45$	
$\frac{q}{2} : q^2 =$	$143 33$	
$q : p =$	$112 52$	
$p : c =$	$90 0$	90

Fast immer sind die Krystalle tafelförmig durch Ausdehnung von c , und in der Richtung der Axe a verlängert. Die Flächen $\frac{q}{2}$ und q bilden schmale Abstumpfungen der Kanten des aus c und q bestehenden sechsseitigen Prisma's, an welchem p eine Zuschärfung bildet. Die Endfläche ist gestreift parallel den Combinationskanten mit $\frac{q}{2}$; die übrigen Flächen sind glatt. Die Krystalle sind durchsichtig und glasglänzend. Sie sind deutlich spaltbar nach c , wenig nach p .

Jodsaures Natron



Ich habe schon vor längerer Zeit bewiesen¹⁾, daß das jodsaure Natron zwei Hydrate bildet, mit zwei und mit zehn At. Wasser, von denen das erstere bei mittlerer Lufttemperatur, das letztere bei 5° und darunter entsteht. Die Krystalle von jenem sind sehr kleine seidenglänzende

1) Diese Ann. Bd. 44, S. 548.

Prismen, zur Messung nicht geeignet; das Salz mit 10 At. Wasser bildet gröfsere durchsichtige Krystalle, in welche sich erstere verwandeln, wenn man dieselben sammt der Mutterlauge einer hinreichend niedrigen Temperatur aussetzt.

Die nähere Untersuchung und Messung wird dadurch sehr schwierig, dafs diese Krystalle bei gewöhnlicher Temperatur sehr schnell weifs werden und zerfallen, weshalb die nachfolgenden Zahlen nicht ganz genau sind.

Sie gehören zum *zweigliedrigen* System, und erscheinen als rhombische (fast quadratische) Prismen p , deren beiderlei Seitenkanten durch die Hexaëdrflächen a und b gerade abgestumpft sind. In der Endigung herrscht ein Rhombenoctaëder o , eine vierflächige Zuspitzung bildend, dessen schärfere Endkanten durch die Flächen q , gleichwie die Seitenkanten durch p abgestumpft werden. Taf. I. Fig. 2, 3, 4.

Wird das Octaëder $o = a : b : c$ gesetzt, so ist

$$\begin{aligned} p &= a : b : \infty c & a &= a : \infty b : \infty c \\ q &= b : c : \infty a & b &= b : \infty a : \infty c \end{aligned}$$

An o ist die Neigung der Flächen in den

schärferen Endkanten ($o : o$ über q) = $119^{\circ} 56'$

stumpferen " " = $123^{\circ} 0'$

Seitenkanten ($o : o$ über p) = $87^{\circ} 30'$

und das Axenverhältnifs

$$a : b : c = 0,9534 : 1 : 0,6607.$$

	Berechnet.	Beobachtet.
$p : p$ an a	= $92^{\circ} 45'$	
" b	=	* $87^{\circ} 15'$
$p : a$	= $136^{\circ} 22'$	$136^{\circ} 40'$
$p : b$	= $133^{\circ} 38'$	$133^{\circ} 28'$
$q : q$ an c	= $113^{\circ} 6'$	$113^{\circ} 25'$
" b	= $66^{\circ} 54'$	
$q : b$	= $123^{\circ} 27'$	
$o : p$	=	* $133^{\circ} 45'$
$o : q$	= $149^{\circ} 58'$	
$o : a$	= $120^{\circ} 2'$	
$o : b$	= $118^{\circ} 30'$	
$p : q$	= $112^{\circ} 21'$	

Die Krystalle sind stets prismatisch in der Richtung der Axe c , durch Vorherrschen von p . Die Flächen a und b dehnen sich zuweilen stärker aus (Fig. 3, Taf. I). Die Octaëderflächen sind aber fast immer von sehr ungleicher Ausdehnung, indem die beiden vorderen kleiner oder größer sind als die beiden hinteren, oder zwei jenseits der Axe c gegenüberliegende fast bis zum Verschwinden der beiden anderen wachsen (Fig. 4, Taf. I.). Zuweilen ist selbst nur eine Octaëderfläche herrschend.

Chlorsaures Natron



Die Krystalle dieses Salzes gehören bekanntlich der hemiëdrischen Abtheilung des regulären Systems an. Mitscherlich beobachtete die Flächen des Tetraëders, des Gegentetraëders, des Würfels und Granatoëders ¹⁾.

Ich habe das Salz in folgenden Formen erhalten:

1) Würfel, ohne alle anderen Flächen.

2) Combinationen des Würfels mit dem Tetraëder und einer schiefen Abstumpfung der Würfelkanten von abwechselnder Neigung gegen die Würfelflächen. Die Messung ergab die Neigung dieser neuen Fläche gegen jene $= 116^{\circ} 20'$ und $153^{\circ} 20'$, woraus hervorgeht, daß es das gewöhnliche Pentagondodecaëder (Pyritoëder) $2a:a:\infty a$ ist, dessen Flächen gegen die Würfelflächen unter $116^{\circ} 34'$ und $153^{\circ} 26'$ geneigt sind.

3) Die vorige Combination, die Würfelkanten jedoch ungleich zugeschärft, so daß die eine Zuschärfungsfläche mit der Würfelfläche einen Winkel von 135° bildet, und daher dem Granatoëder angehört.

Die Beobachtung des Pentagondodecaëders an einer künstlichen Verbindung ist zwar an sich nicht neu, aber deswegen besonders interessant, weil diese Form hier in Combination mit dem Tetraëder vorkommt, während man bisher noch niemals eine geneigtflächige (tetraëdrische) und

1) Diese Ann. Bd. 14, S. 388.

eine paralleleflächige (pyritoëdrische) Form zusammen gefunden hat ¹⁾).

Chlorsaurer Baryt



Wächter ²⁾ beschrieb zuerst die Krystalle dieses Salzes als zweigliedrig. Nach Kopp dagegen sind sie zwei- und eingliedrig ³⁾, und meine Untersuchungen haben dies bestätigt.

Es sind ziemlich lange rhombische Prismen p , mit einer auf die stumpfe Seitenkante aufgesetzten Zuschärfung q , deren Kante deutlich schief läuft, und zuweilen durch eine schiefe Endfläche c abgestumpft wird. An der Seite des stumpfen Winkels erscheint dann noch eine schiefe Endfläche r , welche die Form eines Rhombus oder Rhomboids hat. Fig. 5, Taf. I.

Die Flächen p , q und r sind offenbar Dodecaëdrflächen für ein zwei- und eingliedriges Octaëder und c ist eine Hexaëdrfläche desselben. Die Zeichen seyen:

$$p = a : b : \infty c$$

$$q = b : c : \infty a$$

$$r = a : c : \infty b$$

$$c = c : \infty a : \infty b.$$

An dem als Grundform angenommenen und in zwei Augitpaare $a : b : c$ und $a' : b : c$ zerfallenden Octaëder ist die Neigung der Flächen in den Kanten

$$ac = 103^\circ 10'$$

$$bc = 112^\circ 5'$$

$$a'c = 98 \quad 16$$

$$ab = 115 \quad 54.$$

Das Axenverhältniß ist

$$a : b : c = 1,1446 : 1 : 1,2048,$$

und der Winkel, welchen die Axen a und c bilden, $= 85^\circ 0'$.

$p : p$

1) Vgl. G. Rose Elemente der Krystallographie S. 49.

2) Journ. für prakt. Chem. 30, 323.

3) Einleitung in die Krystallographie S. 304.

	Berechnet.	Beobachtet.		
		R.	Kopp.	Wächter.
$p:p$ an $a = 82^\circ 30'$				
" $b =$		$*97^\circ 30'$	$97^\circ 0'$	$97^\circ 39'$
$q:q$ an $c =$		$*79 36$	$79 10$	$79 36$
" $b = 100 24$				
$q:c$	$= 129 48$			
$r:c$	$= 136 9$	$136 15$		
$r:\frac{p}{p}$	$= 138 51$			
$c:\frac{p}{p}$	$= 95 0$			
$c:p$	$=$	$*93 18$		
$p:r$	$= 119 46$	$119 33$		
$q:r$	$= 117 30$	$117 54.$		

Kopp giebt auch die Fläche $a:\infty b:\infty c$ als zuweilen vorkommend an.

Die Krystalle werden bei freiwilligem Verdampfen ihrer Auflösung ziemlich groß. Sie sind farblos, durchsichtig und haben lebhaften Glasglanz. Die Flächen p sind nicht selten etwas gekrümmt, von q ist die eine oft herrschend, c immer nur schmal.

Bromsaurer Baryt.



Vollkommen isomorph mit dem vorhergehenden, auch von derselben Flächenausbildung.

Ich fand an den sehr kleinen Krystallen annähernd

$$p:p = 97^\circ 40'$$

$$q:q = 78 30.$$

Auch die Fläche $a = a:\infty b:\infty c$ war immer deutlich, so wie auch ein vorderes Augitpaar, vielleicht $a:\frac{1}{2}b:c$ als schmale Abstumpfung der Kanten von p und q vorkommt.

Bromsaurer Strontian



Ich habe dieß Salz schon früher beschrieben ¹⁾, und auch einige Bemerkungen über seine Form gemacht. Eine nähere Untersuchung hat gezeigt, daß es gleichfalls mit dem chloresauren Baryt isomorph ist.

Die Krystalle sind Combinationen des rhombischen Prismas p , den Abstumpfungen der beiderlei Seitenkanten a und b , einer auf die stumpfen aufgesetzten Zuschärfung q , der Endfläche c , welche nur wenig von einer geraden abweicht, und der vorderen schiefen Endfläche r (Fig. 6).

$$\begin{aligned} p &= a : b : \infty c & a &= a : \infty b : \infty c \\ q &= b : c : \infty a & b &= b : \infty a : \infty c \\ r &= a : c : \infty b & c &= c : \infty a : \infty b. \end{aligned}$$

Das Axenverhältniß ist:

$$a : b : c = 1,1642 : 1 : 1,2292,$$

und der Winkel der Axen a und $c = 89^\circ$.

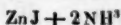
Die hauptsächlichsten Kantenwinkel sind:

	Berechnet.	Beobachtet.
$p : p$ an $a =$	$81^\circ 20'$	
" $b =$		$*98^\circ 40'$
$p : a =$	$130 \quad 40$	$130 \quad 30$
$p : b =$	$139 \quad 20$	
$q : q$ an $c =$		$*78 \quad 15$
" $b =$	$101 \quad 45$	
$q : c =$	$129 \quad 8$	
$q : b =$	$140 \quad 52$	
$a : c =$		$*91 \quad 0$
$a : r =$	$137 \quad 2$	
$r : c =$	$133 \quad 58$	
$p : c =$	$90 \quad 39.$	

Die Krystalle sind prismatisch durch Vorherrschen von p ; die Flächen q und r treten zurück; a und q haben den stärksten Glanz. Bei der geringen Neigung der Endfläche c lassen sie sich leicht für zweigliedrig halten.

1) Diese Ann. Bd. 52, S. 87.

Jodzink-Ammoniak



Die Darstellung und das Verhalten dieser Verbindung habe ich früher beschrieben ¹⁾.

Die Krystalle gehören dem *zweigliedrigen* System an, und sind platte rechtwinklich vierseitige Prismen, mit einer auf die breiten Flächen *b* gerade aufgesetzten Zuschärfung *q*, von der eine Fläche die andere an Ausdehnung sehr übertrifft. Andere Krystalle zeigen außerdem noch, wie wohl sehr untergeordnet, die Flächen eines Rhomben-octaëders *o*, dessen schärfere Endkanten durch *q* abgestumpft werden. Setzt man

$$o = a : b : c$$

$$a = a : \infty b : \infty c$$

$$b = b : \infty a : \infty c$$

$$q = b : c : \infty a,$$

so ist das Axenverhältniß

$$a : b : c = 0,7922 : 1 : 0,5754,$$

und es beträgt an *o* die Neigung in den

schärferen Endkanten $115^\circ 44'$

stumpferen " $130 \quad 2$

Seitenkanten $85 \quad 38$.

Die wichtigsten Kantenwinkel sind:

	Berechnet.	Beobachtet.
$a : b$	$= 90^\circ 0'$	90°
$a : q$	$= 90 \quad 0$	90
$b : q$	$=$	$* 119 \quad 55'$
$q : q \text{ an } c$	$= 120 \quad 10$	
" b	$= 59 \quad 50$	
$o : q$	$=$	$* 147 \quad 52$
$o : a$	$= 122 \quad 8$	
$o : b$	$= 115 \quad 0$	

Die rechtwinkligen Prismen sind meist sehr in die Länge gezogen, die Octaëderflächen sind nicht immer vollzählig vorhanden, und gewöhnlich ist eine derselben vorherrschend. Die Flächen *b* zeigen Perlmutterglanz, die übrigen Glas-

1) Diese Ann. Bd. 48, S. 152.

glanz; auf *a* bemerkt man stets Höhlungen, welche oft tief in den Krystall eindringen.

Borsaures Ammoniak.

Ueber die Verbindungen der Borsäure mit Ammoniak besitzen wir Angaben von Berzelius, Arfvedson, L. Gmelin, Soubeiran und Laurent, und dennoch steht weder die Zusammensetzung noch die Krystallform der einzelnen Sättigungsstufen fest.

Die am meisten basische Verbindung würde das Salz seyn, welches Berzelius ¹⁾ dargestellt und worin er gefunden hat:

Borsäure	37,93
Ammoniak	30,31
Wasser	31,73
	<hr/> 99,97.

Die Atg. der Bestandtheile stehen hier in dem Verhältniß von 1:1,64:3,25 oder von 12:20:39. Wollte man dafür 10:20:40 = 1:2:4 als das nächste einfache Verhältniß setzen, so wäre das Salz ein *zweifach basisches*, oder $\text{Am}^2 \text{B} + \text{H}$, welches aus 33,27 Borsäure, 32,41 Ammoniak und 34,32 Wasser bestehen müßte ²⁾. Allein Berzelius selbst hat dieß Salz nur ein Mal erhalten, kein Anderer hat es später beobachtet, und Berzelius ist geneigt, einen bei der Analyse begangenen Irrthum vorauszusetzen.

Einfach borsaures Ammoniak, $\text{NH}^3 + \text{B}$ oder AmB , ist gleichfalls eine unbekannte Verbindung.

Vierdrittel borsaures Ammoniak. Eine solche Verbindung hat Arfvedson untersucht. Berzelius führt nur an, daß sie durch Auflösen des folgenden Salzes in concentrirtem Ammoniak in der Wärme sich bilde und krystallisire, allein eine Beschreibung der Eigenschaften fehlt ganz. Arfvedson fand darin:

1) *Afhandlingar i Fysik* V. 444. Diese Ann. Bd. 2, S. 126.

2) Bei den Rechnungen habe ich stets $\text{NH}^3 = 212,5$, Borsäure = 436,2, Wasser = 112,5 genommen.

Borsäure	55,95	4 At. =	57,07
Ammoniak	21,55	3 " =	20,85
Wasser	22,50	6 " =	22,08
	100.		100.

Demnach wäre es $(3\text{NH}^3 + 4\text{B}) + 6\text{H}$ oder $\text{Am}^3 \text{B}^4 + 3\text{H}$. Auf 100 Th. *krystallisirter* Borsäure, $\text{H}^3 \text{B}$, kommen hier 20,6 Ammoniak, und da Arfvedson gefunden hat, dafs jene 21 Th. trocknes Ammoniakglas absorbiren, so scheint auch auf diesem Wege eine solche Verbindung zu entstehen, wiewohl Berzelius bemerkt, dafs auch dieses Salz von Arfvedson nur einmal dargestellt wurde, und später nicht wieder erhalten werden konnte. Auch hat es Niemand weiter beschrieben.

Zweifach borsaures Ammoniak. Diefs ist das erste Salz, dessen Existenz unbestritten ist. Man erhält es, wenn man Borsäure in warmem und concentrirtem Ammoniak auflöst, und die Lösung in einem verschlossenen Gefäfse erkalten läfst. Die Krystalle sind selten klar und durchsichtig, gewöhnlich trübe; sie riechen stark nach Ammoniak, und werden an der Luft sehr schnell weifs, matt und undurchsichtig, indem sie durch Verlust von Ammoniak in ein saures Salz übergehen.

Arfvedson hat diefs Salz nicht, wenigstens nicht im reinen Zustande, untersucht. L. Gmelin ¹⁾, Soubeiran ²⁾ und Laurent ³⁾ haben es analysirt. Ich füge diesen Analysen eine von d'Heureuse hinzu, welche vor mehreren Jahren in meinem Laboratorio angestellt ist, und eine neuere, welche ich mit den sogleich zu beschreibenden Krystallen angestellt habe. Dabei wurde die Borsäure durch Glühen des Salzes, das Ammoniak durch Eindampfen seiner mit Chlorwasserstoffsäure versetzten Auflösung mit Platinchlorid und Glühen des Ammoniumplatinchlorids bestimmt.

1) Handbuch, IV. Aufl. I, 847.

2) Journ. d. Pharm. XI. 34.

3) Compt. rend. par Laurent et Gerhardt. 1850. 33. — Ann. d. Chem. u. Pharm. 76, 257.

	L. Gmelin.	Soubeiran.	Laurent.	d'Heureuse.	R.
Borsäure	51,0	50,00	52,0	49,20	51,96
Ammoniak	12,5	13,54	12,6	12,65	12,72
Wasser	36,5	36,46	35,4		
	100.	100.	100.		

Danach besteht die Verbindung aus 1 At. Ammoniak, 2 At. Borsäure und 5 At. Wasser, indem eine solche enthalten würde:

Borsäure	52,96
Ammoniak	12,90
Wasser	34,14
	100.

Man kann sie bezeichnen als $\text{AmB}^3 + 4\text{H}$ oder als $(\text{AmB} + \text{H}\ddot{\text{B}}) + 3\text{H}$, oder als $(\text{AmB} + \text{H}^3\ddot{\text{B}}) + \text{H}$.

L. Gmelin sagt, dieß Salz krystallisire in Rhomben-octaëdern, mit Abstumpfung der Endecken und oft auch der Kanten. Nach Laurent krystallisirt es im quadratischen (viergliedrigen) System. Dieß letztere ist richtig, wie meine Beobachtungen gezeigt haben, mit welchen auch die von Miller¹⁾ übereinstimmen, obgleich eben nur die Krystallform beweist, daß Miller's Salz das in Rede stehende seyn muß.

Die Krystalle gestatten wegen ihrer leichten Veränderlichkeit keine genaue Messungen. Sie bilden Combinationen eines Quadratoc-taëders *o* (Hauptoc-taëder), des ersten quadratischen Prismas *p*, des zweiten *q*, des ersteren stumpferen Octaëders *d* und der Endfläche *c*. (Fig. 7. Taf. I.) Es ist folglich

$$o = a : a : c$$

$$q = a : \infty a : \infty c$$

$$d = a : \infty a : c$$

$$c = c : \infty a : \infty a$$

$$p = a : a : \infty c.$$

Das Axenverhältniß ist

$$a : c = 1 : 0,8283 = 1,2073 : 1,$$

und an dem Hauptoc-taëder *o* beträgt die Neigung der Flächen in den

¹⁾ *Transact. of the phil. soc. of Cambridge*, III. 365. Diese Ann. 23, 557.

Endkanten * 114° 55' (115° 13' Miller)

Seitenkanten 99 2

$o : c = 130^{\circ} 29'$ $d : c = 140^{\circ} 22'$

$o : p = 139 31$ $d : o = 147 28$

$o : q = 122 32$ $d : q = 129 38$

$d : d$ über $c = 100 44$

Außerdem habe ich noch ein vier- und vierkantiges Prisma $a : \frac{1}{n} a : \infty c$ als Abstumpfung zwischen p und q beobachtet, ohne jedoch es genauer bestimmen zu können.

Da die Krystalle gewöhnlich mit q aufgewachsen sind, so kann man sie leicht für Rhombenoctaëder halten, wie dies oft geschehen ist.

Arfvedson untersuchte ein borsaures Ammoniak, in welchem er fand:

Borsäure	63,34
Ammoniak	12,88
Wasser	23,78
	<hr/> 100.

L. Gmelin stellt es zum vorigen, obgleich es 10 Proc. mehr Borsäure enthält. Von seinen Eigenschaften ist nichts bekannt. Die Analyse liefert das Atomenverhältniß von 2,4 : 1 : 3,5. Wäre es $= 5 : 2 : 7$, so würde es der Formel $(\text{NH}^3 \ddot{\text{B}}^2 + \text{NH}^3 \ddot{\text{B}}^3) + 7 \text{H}$ oder $(\text{Am} \ddot{\text{B}}^2 + \text{Am} \ddot{\text{B}}^3) + 5 \text{H}$ entsprechen, und müßte dann enthalten: Borsäure 64,27, Ammoniak 12,53, Wasser 23,20. Laurent hat angeblich einmal ein borsaures Ammoniak in regulären Octaëdern krystallisirt erhalten, welches 62,3 Proc. Borsäure enthielt, und das vielleicht mit dem von Arfvedson identisch ist¹⁾.

Vierfach borsaures Ammoniak. Diese Sättigungsstufe bildet sich immer, wenn man eine Auflösung von zweifach borsauerm Ammoniak in der Wärme abdampft, oder Borsäure in Ammoniak auflöst, und das Ganze kocht, bis es nicht mehr nach Ammoniak riecht.

1) In dem Bericht über Laurents Versuche (Annalen der Chem. und Pharm. 75, 261) wird gesagt, Arfvedson's Salz bei $\text{NH}^3 \ddot{\text{B}}^2 + 5 \text{H}$, was indessen nach dem oben Angegebenen durchaus unrichtig ist.

Die Resultate der vorhandenen Analysen dieses beständigsten aller Ammoniakborate sind:

	L. Gmelin.	Arfvedson.	Laurent.	d'Heureuse.	R.
Borsäure	63,4	61,0	63	61,00	62,7
Ammoniak	5,9	7,9	6	5,57	
Wasser	30,7	28,1	31	33,43	
	100.	100.	100.	100.	

Das Salz besteht aus 1 At. Ammoniak, 4 At. Borsäure und 8 At. Wasser, und muß demgemäß enthalten:

Borsäure	61,07
Ammoniak	7,43
Wasser	31,50
	100.

Es kann durch $\text{NH}^3\text{B}^3 + 8\text{H}$ oder $\text{AmB}^3 + 7\text{H}$ oder $(\text{AmB} + 3\text{HB}) + 4\text{H}$ bezeichnet werden.

Die Krystalle gehören nach meinen Beobachtungen dem zweigliedrigen Systeme an. Es sind Combinationen eines rhombischen Prisma p , der Abstumpfung der scharfen Seitenkanten b , eines Rhombenoctaëders 2o und eines dritten Paares r , welches auf die stumpfen Seitenkanten von p gerade aufgesetzt ist. Fig. 8, Taf. I. Geht man bei der Berechnung von einem Hauptoctaëder o aus, dessen Seitenkanten durch p , und dessen stumpfere Endkanten durch r abgestumpft werden, so ist:

$$\begin{aligned} p &= a : b : \infty c & b &= b : \infty a : \infty c \\ r &= a : c : \infty b & ^2o &= 2a : b : c. \end{aligned}$$

Das Axenverhältniß ist

$$a : b : c = 0,6289 : 1 : 0,7522.$$

Die Neigung der Flächen ist dann:

	an o .	2o .	
in den Endkanten	bc 92° 36'	128° 54'	
" "	ac 128 30	114 18	(114° 15' Laurent)
" Seitenkanten	109 26	87 42	

Berechnet.		Beobachtet.	
		Laurent.	
$p:p$ an a	$= 115^{\circ} 40'$	$115^{\circ} 44'$	$115^{\circ} 15'$
" b	$=$	$*64$	20
$p:b$	$= 122$	10	122
$r:r$ an c	$= 79$	48	
" a	$= 100$	12	
$p:r$	$=$	$*130$	30
$^{\circ}o:b$	$= 122$	51	122
			48

Die Flächen p und r sind glänzend, b weniger, die Octaëderflächen fast immer etwas convex. Die Krystalle sind farblos und durchsichtig, luftbeständig, und riechen nicht nach Ammoniak.

Laurent beschreibt die Krystalle *zwei- und eingliedrig*, indem er $p = a:b:c$ und $^{\circ}o = a':b':c'$ zu einem zwei- und eingliedrigen Octaëder combinirt; er giebt außerdem die Flächen $a:\infty b:\infty c$ und $b:\infty a:\infty c$ an.

Es ist sehr schwer, bei der oben bemerkten Beschaffenheit der Flächen $^{\circ}o$, deren Neigung unter sich und gegen p genau zu messen. Der Habitus der Krystalle ist entschieden *zweigliedrig*, und das aus p und b bestehende Prisma immer vorherrschend. Auch sind sie immer mit den unteren Flächen $^{\circ}o$ aufgewachsen.

Einer Analyse Soubeiran's zufolge scheint das vierfach saure Salz auch mit 10 At. Wasser vorzukommen:

		Berechnet.
Borsäure	55,80	4 At. = 56,61
Ammoniak	7,24	1 " = 6,90
Wasser	36,96	10 " = 36,49
	100.	100.

Essigsaurer Baryt



Aus einer nicht zu concentrirten Auflösung erhält man bei niedriger Temperatur grofse durchsichtige Krystalle dieses Hydrats, welche an der Luft schnell verwittern.

Es sind rhombische Prismen, gebildet aus den Flächen

a und c , deren scharfe Seitenkanten durch die schmalen Flächen r' schief abgestumpft werden. In der Endigung herrscht eine auf a gerade aufgesetzte stumpfe Zuschärfung p , und eine zweite auf r' aufgesetzte o' . Fig. 9^a u. 9^b Taf. I.

Demnach sind die Krystalle *zwei- und eingliedrig*, und nach Art des Epidots und vieler anderer in der Richtung der Axe b verlängert, so daß die Flächen der Verticalzone sich zu Prismenflächen ausgedehnt haben. Wir bezeichnen:

$$\begin{aligned} o' &= a' : b : c & p &= a : b : \infty c & a &= a : \infty b : \infty c \\ r' &= a' : c : \infty b & c &= c : \infty a : \infty b. \end{aligned}$$

An kleinen Krystallen fehlt o' , und von den beiden p des einen Endes tritt oft das eine fast bis zum Verschwinden zurück.

Bernhardi ¹⁾ und Brooke ²⁾ haben schon früher diese Krystalle gemessen, ich habe besonders mit Rücksicht auf den Bleizucker die Messungen an sehr guten Exemplaren wiederholt.

Aus den weiterhin folgenden Daten ergibt sich das Axenverhältniß

$$a : b : c = 2,1362 : 1 : 1,2222,$$

und der Neigungswinkel der Axen a und $c = 66^\circ 33'$.

Demnach ist an dem aus o' und einem entsprechenden vorderen Augitpaar $o = a : b : c$ bestehenden zwei- und eingliedrigen Hauptoctaëder die Neigung der Flächen in den Kanten

$$\begin{aligned} a c &= 99^\circ 58' & b c &= 139^\circ 21' \\ a' c &= 79 \quad 34 & a b &= 103 \quad 18. \end{aligned}$$

Die wichtigsten Kantenwinkel sind:

	Berechnet.	R.	Beobachtet. Brooke.	Bernhardi.
$p : p$ an $a = 54^\circ 4'$				
" $b =$		*125° 56'	126° 8'	126° 52'
$p : a = 117 \quad 2$		117 0		
$a : c =$		*113 27		
$a : r' =$		*100 45	100 30	

1) Schweigg. Journ. 4, 35.

2) Ann. of Philos. XXIII. 365.

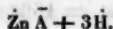
	Berechnet.	Beobachtet.
		R. Brooke.
$c:r'$	= 145 48	*145 52 146 18
$p:c$	= 100 25	100 22
$p:r'$	= 91 52	
$o':r'$	= 129 47	
$o':a$	= 96 51	97 0
$o':c$	= 121 57	122 1
$o':p$	= 137 38	137 37

Aus einer Angabe bei Bernhardi ergibt sich, daß zuweilen auch $\frac{p}{3} = a:3b:\infty c$ als Abstumpfung der Kante ap vorkommt.

	Berechnet.	Beobachtet.
$\frac{p}{3}:\frac{p}{3}$ an a	= 113° 46'	.
" b	= 66 14	
$\frac{p}{3}:a$	= 146 53	146° 18'
$p:\frac{p}{3}$	= 150 9.	

Die Flächen p und r' haben starken Glanz, weniger c , am wenigstens a und o' . Die Krystalle sind spaltbar nach c , weniger nach a .

Essigsaures Zinkoxyd.



Die Krystalle dieses Salzes gehören gleichfalls zum zwei- und eingliedrigen System, und sind den vorhergehenden darin gleich, daß die Flächen der Verticalzone $a, c, {}^2r'$ sich zu einem Prisma ausgedehnt haben. Fig. 9^a Taf. I.

Wir bezeichnen:

$$\begin{aligned} o' &= a':b:c & p &= a:b:\infty c & a &= a:\infty b:\infty c \\ \frac{1}{3}o' &= \frac{1}{3}a':b:c & {}^2r' &= \frac{1}{2}a':c:\infty b & c &= c:\infty a:\infty b. \end{aligned}$$

Mit den Messungen von Brooke, welcher dieselben Flächen, mit Ausnahme von $\frac{1}{3}o'$, schon früher beobachtet hat, stimmen die meinigen nahe überein. Legt man jene zum Grunde, so erhält man

$$a:b:c = 2,0683:1:1,8136,$$

und die Neigung der Axen a und $c = 46^\circ 28'$.

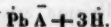
An dem zwei- und eingliedrigen Hauptoctaëder ist dann die Neigung der Flächen in den Kanten

$$\begin{aligned} ac &= 104^\circ 54' & bc &= 126^\circ 18' \\ a'c &= 58 \ 46 & ab &= 118 \ 2. \end{aligned}$$

	Berechnet.	Beobachtet.	R.
$p:p$ an a	=	* $67^\circ 24'$	
„ b	= $112^\circ 36'$		
$p:a$	= $123 \ 42$		
$a:c$	= $133 \ 32$		$133^\circ 33'$
$p:c$	=	* $112 \ 28$	$112 \ 27$
$c:2r'$	=	* $80 \ 0$	$80 \ 15$
$a:2r'$	= $146 \ 28$		
$p:2r'$	= $117 \ 33$		
$o':c$	= $104 \ 34$		$101 \ 20$
$o':p$	= $142 \ 58$		$142 \ 54$
$\frac{1}{3}o':\frac{1}{3}o'$ in $a'c$	= $115 \ 22$		
über o' u. p	= $64 \ 38$		
$\frac{1}{3}o':c$	= $109 \ 38$		

Sehr häufig sind Zwillinge. Zwillinge- und Aneinanderwachsungsebene ist c . Der einspringende Winkel, den die Flächen $2r'$ bilden, ist $= 160^\circ$ (gefunden $= 159^\circ 40'$). Der ausspringende, in welchem je zwei Flächen o' an einander stoßen, ist $= 150^\circ 52'$ (gef. $= 150^\circ 41'$). Fig. 9^d Taf. I.

Essigsaures Bleioxyd.



Sehr gut ausgebildete Krystalle von Bleizucker setzten mich in den Stand, die älteren Messungen von Brooke ¹⁾ zu wiederholen, und so zu vervollständigen, daß eine Berechnung der Formen möglich ist, was bisher aus Mangel an Flächen nicht geschehen konnte.

Der Bleizucker erscheint gewöhnlich in ziemlich langen rhombischen Prismen, gebildet von den Flächen a und c .

1) Ann. of Phil. XXII. 374.

Zuweilen beobachtet man eine Abstumpfung der scharfen Seitenkanten durch die Flächen r' . Außerdem findet sich eine Zuschärfung p , gerade aufgesetzt auf die Flächen a . Die Fläche r' ist aber ungleich geneigt gegen a und c , so daß man, um die Krystalle auf das zwei- und eingliedrige System zu beziehen, die Flächen a , c und r' als der Verticalzone gehörig betrachten muß (Fig. 9). Setzt man:

$$p = a : b : \infty c$$

$$a = a : \infty b : \infty c$$

$$c = c : \infty a : \infty b$$

$$r' = a' : c : \infty b,$$

so ist das Axenverhältniß

$$a : b : c = 2,1791 : 1 : 2,4790,$$

und der Winkel, unter welchem sich die Axen a und c schneiden, $= 70^\circ 12'$.

Berechnet.		Beobachtet.	
		R.	Brooke.
$p : p$	an $a = 52^\circ 0'$		
	an $b =$	$* 128^\circ 0'$	$128^\circ 0'$
$p : a$	$= 116 \quad 0$	$116 \quad 25$	$116 \quad 0$
$a : c$	$=$	$* 109 \quad 48$	$109 \quad 32$
$a : r'$	$=$	$* 130 \quad 20$	
$c : r'$	$= 119 \quad 52$		
$c : p$	$= 98 \quad 33$	$98 \quad 15$	$98 \quad 30$
$r' : p$	$= 106 \quad 25$		

Der Bleizucker ist isomorph mit dem essigsauren Baryt, $\text{Ba}\bar{\text{A}} + 3\text{H}$; doch ist die Axe c bei diesem $= \frac{3}{4} c$ des Bleisalzes, so daß die Fläche r' des letzteren $= a' : \frac{4}{3} c : \infty b$ beim Barytsalze seyn würde.

Die von mir beobachteten Krystalle waren mit dem einen Ende der Axe b aufgewachsen. Sie sind spaltbar nach a und c .

Essigsaures Nickeloxyd



Dieses Salz gehört zu den schwerlöslichsten essigsauren Salzen, und bildet immer nur kleine Krystalle. Es erfor-

dert etwa 6 Th. Wasser von mittlerer Temperatur zur Auflösung. Um die Menge des Krystallwassers zu ermitteln, welche bisher noch unbekannt war, wurden 2,69 Grm. geglüht, die Kohle bei Luftzutritt verbrannt, und die Masse mit einigen Tropfen Salpetersäure behandelt. Es blieben 0,803 Nickeloxyd = 29,11 Proc. Die Berechnung nach der Formel $\text{Ni}\bar{\text{A}} + 4\text{H}$ giebt:

Essigsäure	40,94
Nickeloxyd	30,16
Wasser	28,90
	<hr/> 100.

Die durchsichtigen grünen ziemlich harten Krystalle gehören zum *zwei- und eingliedrigen* System. Es sind rhombische Prismen p mit einer vorherrschenden auf die scharfen Seitenkanten aufgesetzten Zuschärfung o' mit schiefslauender Kante, so daß die Kanten $\frac{o'}{p}$ horizontal laufen; einer auf die stumpfen Kanten aufgesetzten Abstumpfung c , und einem Flächenpaar q aus der Diagonalzone von c , Taf. I. Fig. 10. 11.

Betrachtet man o' als ein augitartiges Paar der hinteren Seite, und zwar als die Hälfte des zwei- und eingliedrigen Hauptoctaëders, c als die basische Endfläche, so ist:

$$o' = a' : b : c$$

$$p = a : b : \infty c$$

$$q = b : c : \infty a$$

$$c = c : \infty a : \infty b.$$

Das Axenverhältniß ist:

$$a : b : c = 0,7216 : 1 : 0,4143,$$

und an dem vollständigen Hauptoctaëder würde die Neigung der Flächen in den Kanten

$$ac = 141^\circ 30'$$

$$bc = 124^\circ 9'$$

$$a'c = 139^\circ 36'$$

$$ab = 70^\circ 31'.$$

Der Neigungswinkel der Axen a und c ist $= 86^\circ 35'$.

Berechnet.

Beobachtet.

$$p : p \text{ an } a =$$

$$* 108^\circ 28'$$

$$" b = 71^\circ 32'$$

	Berechnet.	Beobachtet.
$q : q \text{ an } c$	$= 135^\circ 4'$	
b	$= 44 \ 56$	
$q : c$	$= 157 \ 32$	
$p : c$	$= 92 \ 56$	
$o' : o'$	$=$	$*139^\circ 36'$
$o' : c$	$=$	$*143 \ 50$
$o' : p$	$= 123 \ 25$	
$o' : q$	$= 142 \ 38$	

Die Flächen p sind meist vertical gestreift, oft gewölbt; o' und c sind stark glasglänzend; die Flächen q immer sehr klein.

Essigsaures Kobaltoxyd



Das essigsaure Kobaltoxyd krystallisirt schwieriger als das Nickelsalz, wiewohl es luftbeständig ist. Die Krystalle sind intensiv roth gefärbt, und geben eine eben solche Lösung.

2,027 Grm verloren bei 140° 0,609 = 30,04 Proc. Wasser nebst etwas Essigsäure; das Pulver des entwässerten Salzes ist violettblau. Mit Schwefelsäure erhitzt und im bedeckten Tiegel schwach geglüht, gaben sie 1,287 schwefelsaures Kobaltoxyd = 0,622136 Kobaltoxyd = 30,69 Proc.

Die Berechnung nach der Formel $\text{Co}\bar{\text{A}} + 4\text{H}$ liefert:

Essigsäure	40,96
Kobaltoxyd	30,13
Wasser	28,91
	<hr/> 100.

Die Krystalle sind denen des Nickelsalzes isomorph, wie wohl etwas anders ausgebildet. Sie bestehen aus dem rhombischen Prisma p , der Abstumpfung der stumpfen Seitenkanten a , der schwach geneigten basischen Endfläche c , und dem hinteren Augitpaar o' . Taf. I. Fig. 12.

Es ist

$$\begin{array}{ll} o' = a' : b : c & a = a : \infty b : \infty c \\ p = a : b : \infty c & c = c : \infty a : \infty c. \end{array}$$

An der Grundform würde die Neigung der Flächen in den Kanten

$$ac = 142^{\circ} 34' \quad bc = 125^{\circ} 10'$$

$$a'c = 140 \quad 4 \quad ab = 69 \quad 5,$$

das Axenverhältniß

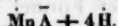
$$a : b : c = 0,7196 : 1 : 0,4030,$$

und der Winkel der schiefen Axen $= 85^{\circ} 19'$.

	Berechnet.	Beobachtet.
$p : p$ an $a =$		$* 108^{\circ} 42'$
» $b =$	$71^{\circ} 18'$	$71 \quad 20$
$p : a =$	$144^{\circ} 21'$	$144 \quad 50$
$a : c =$	$94^{\circ} 41'$	
$p : c =$	$=$	$* 93 \quad 48$
$o' : o' =$	$=$	$* 140 \quad 4$
$o' : c =$	$144 \quad 14$	
$o' : a =$	$114 \quad 0$	
$o' : p =$	$121 \quad 58$	$122 \quad 14$

Nicht selten sind *Zwillinge*: Zwillingsebene und Ebene der Aneinanderwachsung ist a ; die schiefen Endflächen c bilden einen einspringenden (oder am anderen Ende auspringenden) Winkel von $170^{\circ} 38'$, und die beiden Augitpaare o' combiniren sich zu einer vierflächigen rhomben-octaëdrischen Zuspitzung. Taf. I. Fig. 13.

Essigsaures Manganoxydul



Eine Auflösung von kohlensaurem Manganoxydul in Essigsäure giebt beim Verdunsten blafsrothe Krystalle, welche luftbeständig und leichtlöslich sind.

1,49 Grm., bei Luftzutritt gegläht, hinterliessen 0,469 Manganoxydul $= 0,43637 = 29,29$ Proc. Manganoxydul.

Nach der Formel $\text{Mn} \bar{\text{A}} + 4 \text{H}$ rechnend, erhält man:

Essigsäure	40,58
Manganoxydul	28,31
Wasser	31,11
	<hr/> 100.

Die Krystalle, welche nach älteren Angaben von John und

und Klauer rhombische Tafeln seyn sollen, scheinen in der That *zweigliedrig* zu seyn. Die Tafelfläche ist *b*; die Ränder sind zugeschärft durch die Flächen eines Rhomben-octaëders *o*, und die scharfen Ecken gerade abgestumpft durch *c*. Taf. I. Fig. 14.

Bei der außerordentlichen Dünne der Tafeln und der nicht sehr glatten Beschaffenheit der Flächen *o* können die Messungen nicht als sehr genau gelten.

Giebt man den Flächen die Zeichen:

$$o = a : b : c$$

$$b = b : \infty a : \infty c$$

$$c = c : \infty a : \infty c,$$

so ist

$$a : b : c = 0,511 : 1 : 1,3095,$$

und am Hauptoctaëder *o* die Neigung der Flächen in den Kanten

$$ac = *141^{\circ} 40'; bc = 65^{\circ} 28'; ab = 129^{\circ} 6';$$

so wie

Berechnet.	Beobachtet.
$o : b = 109^{\circ} 10'$	
$o : c =$	$*115^{\circ} 27'$
$b : c = 90 \quad 0$	$90 \quad 0.$

Es wäre möglich, daß das Salz zwei- und eingliedrig und isomorph den beiden vorhergehenden wäre. Dafür spricht die Neigung $o : o = 141^{\circ} 40'$, welche beim Nickelsalze $= 141^{\circ} 30'$, und beim Kobaltsalze $= 140^{\circ} 4'$ ist. Es liefs sich indessen nicht entscheiden, ob *c* oder *b* gegen *o* der vorderen und hinteren Seite verschieden geneigt sind.

Die Krystalle sind vollkommen spaltbar nach *b*.

Kaliumquecksilberchlorid



Unter den Doppelsalzen aus Quecksilberchlorid und Chlorkalium, welche v. Bonsdorff beschrieben hat ¹⁾, bildet diese Verbindung die besten Krystalle. Wenn man, um sie darzustellen, die Auflösung von gleichen Atomge-

1) Diese Ann. Bd. 17, S. 115.

wichten beider Salze verdunstet, so erhält man stets eine aus feinen seidenglänzenden Nadeln bestehende Masse, wahrscheinlich $(\text{KCl} + 4\text{HgCl}) + 4\text{H}$. Fügt man aber noch 1 At. Chlorkalium hinzu, so bilden sich schöne durchsichtige Prismen des Salzes $(\text{KCl} + \text{HgCl}) + \text{H}$.

v. Bonsdorff hat die Form derselben, wie es scheint, nur annähernd bestimmt. Es sind rhombische Prismen p , mit der Endfläche c und den Abstumpfungsf lächen o , welche einem Rhomben octaöder angehören, von denen aber die vier in einer Zone liegenden oberen und unteren stets viel grösser waren als die vier anderen. Taf. I. Fig. 15.

Es ist

$$o = a : b : c$$

$$p = a : b : \infty c$$

$$c = c : \infty a : \infty b;$$

das Axenverhältniß

$$a : b : c = 0,7142 : 1 : 0,7750.$$

An dem Hauptoctaöder o beträgt die Neigung der Flächen in den Kanten

$$ac = 124^\circ 36'$$

$$bc = 98 \quad 46$$

$$ab = 106 \quad 16.$$

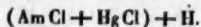
Berechnet.

Beobachtet.

	R.	Bonsdorff.
$p : p$ an $a =$	$* 108^\circ 56'$	$110^\circ 0'$
" $b =$	$71^\circ 4'$	
$o : p =$	$* 143 \quad 8$	$141 \quad 30$
$o : c =$	$126 \quad 52 \quad 127 \quad 28$	

Ein Flächenpaar p ist oft grösser als das andere. Die Endfläche erscheint zuweilen ganz schmal.

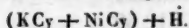
Ammoniumquecksilberchlorid



Dieses Salz (Alembrothsaltz), von dessen Bereitung das oben Bemerkte gleichfalls gilt, ist dem Kaliumsalze isomorph.

Ich habe die Neigung von $p : p = 108^\circ 45'$, und die von $o : p = 143^\circ 0'$ gefunden.

Kallumnickeleyanid



Ich habe früher zwei Hydrate dieses Doppelcyanürs beschrieben ¹⁾, welche in der Färbung einander sehr nahe kommen. Das Material zu der weiterhin angeführten krystallographischen Untersuchung war neuerlich bereitet worden, und stellte orangerothe durchscheinende Krystalle, zum Theil von ziemlicher Gröfse, dar. Die Analyse, bei welcher das Nickel und Kalium direct bestimmt wurden, zeigte, dafs das Salz $(KCy + NiCy) + H$ war, welches enthält:

Gefunden.

			Früher.
Kalium	30,13	30,07	30,65
Nickel	22,77	23,65	23,19
Cyan	40,16		
Wasser	6,94		6,61
	100.		

Die Krystalle gehören dem zwei- und eingliedrigen System an. Es sind rhombische Prismen p mit einer geraden Abstumpfung der scharfen Seitenkanten a , einer auf diese aufgesetzten schiefen Endfläche c , mit gleicher Neigung gegen beide p , und einer Zuschärfung q auf den stumpfen Seitenkanten von p , und in die Diagonalzone von c fallend. Taf. I. Fig. 16.

Es sey:

$p = a : b : \infty c$

$a = a : \infty b : \infty c$

$q = p : c : \infty a$

$c = c : \infty a : \infty b.$

Das Axenverhältnifs ist

$a : b : c = 1,9465 : 1 : 2,3453,$

und der Winkel der Axen a und $c = 72^\circ 50'$.

Berechnet.

Beobachtet.

$p : p \text{ an } a =$

$*56^\circ 32'$

$" b = 123^\circ 28'$

$p : a = 118 \ 16$

$118 \ 18$

$a : c = 107 \ 10$

$107 \ 25$

$a' : c =$

$*72 \ 50$

$p : c = 98 \ 2$

1) Diese Ann. Bd. 38, S. 373, und Bd. 42, S. 114.

	Gefunden.	Berechnet.
$p':c$	$= 81^{\circ} 58'$	$82^{\circ} 2'$
$q:q$ an c	$= 48 \quad 6$	$48 \quad 32$
" b	$= 131 \quad 54$	
$q:c$	$=$	$* 114 \quad 3$

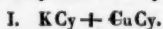
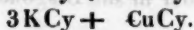
Gewöhnlich ist das Prisma p niedrig, die Flächen q sind sehr klein, die Endfläche herrscht vor. Selten beobachtet man p herrschend.

Die Flächen p sind vertical, c ist parallel den Combinationsebenen mit q gestreift. Die Flächen q fehlen mitunter.

Zuweilen beobachtet man Zwillinge. Zwillings- und Aneinanderwuchsebene ist a ; beide Individuen sind gleichsam nur zur Hälfte vorhanden, so daß die Flächen p ein rhombisches Prisma wie an einfachen Krystallen bilden. Die Endflächen c machen einen einspringenden Winkel von $145^{\circ} 40'$ (gefunden $145 - 146^{\circ}$).

Kaliumkupfercyanür.

Nach meinen früheren Untersuchungen ¹⁾ existiren drei Verbindungen, nämlich:



Es ist sehr schwer zu Messungen taugliche Krystalle dieses Salzes zu erhalten, da sie zwar oft mehrere Zoll lang, aber dabei nicht nur ungemein dünn, sondern auch selten an den Enden ausgebildet sind.

Es sind rhombische Prismen p mit gerader Abstumpfung der scharfen Seitenkanten b , begränzt von einer vier- oder sechsflächigen Zuspitzung. Taf. I. Fig. 17, 18, 19. Im letzteren Fall besteht dieselbe aus einem Rhombenoctaëder o und der Abstumpfung seiner stumpferen Endkanten r , allein sehr gewöhnlich tritt nur die Hälfte der Octaëderflächen in die Combination ein. Das System scheint demnach das zweigliedrige zu seyn, und wenn man

1) Diese Ann. Bd. 42, S. 124; und Bd. 73, S. 117.

$$o = a : b : c$$

$$p = a : b : \infty c$$

$$r = a : c : \infty b$$

$$b = b : \infty a : \infty c$$

setzt, so ist

$$a : b : c = 0,7522 : 1 : 0,6293.$$

An dem Hauptoctaëder *o* beträgt die Neigung der Flächen in den Kanten

$$ac = 128^\circ 28'; bc = 109^\circ 24'; ab = 92^\circ 28'.$$

	Berechnet.	Gefunden.
$p : p$ an $a =$		*106° 6'
» $b =$	73° 54'	
$p : b =$	126 57	126 50
$r : r$ an $c =$	100 10	
» $a =$	79 50	
$p : r =$	120 51	
$o : r =$	154 14	
$o : p =$		*136 14
$o : b =$	115 46	

Alle Flächen sind glänzend, allein nur die der horizontalen Zone lassen genauere Messungen zu, während die Flächen *o* und *r* entweder außerordentlich schmal oder, bei etwas dickeren Krystallen, von Höhlungen unterbrochen sind, so daß der Werth $o : p$ und die daraus abgeleiteten Winkel keinen Anspruch auf Genauigkeit machen.

II. $3\text{KCy} + \text{CuCy}$.

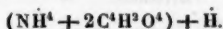
Diese Verbindung krystallisirt oft in Zoll großen *Rhomboëdern*, welche farblos und durchsichtig sind. Wiederholte Messungen gaben den Beweis, daß die drei Kantenwinkel gleich sind. Allein durch Verlängerung oder Verkürzung in der Richtung einer dieser Kanten entstehen unsymmetrische Formen, welche man für zwei und eingliedrig halten könnte. Selten tritt zu einem Rhomboëder $r = a : a : \infty a : c$ noch die Endfläche $c = c : \infty a : \infty a : \infty a$. Das Axenverhältniß ist

$$a : c = 1,1177 : 1 = 1 : 0,8947.$$

	Berechnet.	Beobachtet.
$r:r$ in den Endkanten	=	*103° 2'
" " Seitenkanten	=	76° 58' 76 58
Neigung der Flächen: Axe c	=	44 4
" " Endkanten: "	=	62 41
$r:c$	=	134 4

Die Flächen r sind glänzend, c ist rauh.

Zweifach äpfelsaures Ammoniak



Nicklès¹⁾, v. Kobell²⁾ und zuletzt Pasteur³⁾ haben die schönen Krystalle dieses Salzes beschrieben, welche dem *zweigliedrigen* System angehören.

Die von mir untersuchten aus rohem äpfelsaurem Kalk dargestellten Krystalle sind rhombische Prismen p , mit der Abstumpfung der scharfen Seitenkanten b , den auf diese aufgesetzten Zuschärfungsflächen q und $\frac{q}{2}$ und der Endfläche c . Taf. I. Fig. 20. Die Zeichen sind:

$$\begin{aligned} p &= a:b:\infty c & b &= b:\infty a:\infty c \\ q &= b:c:\infty a & c &= c:\infty a:\infty b \\ \frac{q}{2} &= b:\frac{1}{2}c:\infty a \end{aligned}$$

Das Axenverhältniß ist:

$$a:b:c = 0,7230:1:0,7766$$

(nach Pasteur's Messungen = 0,7212:1:0,7729).

An dem zum Grunde liegenden Hauptoctaëder $a:b:c$ würde die Neigung der Flächen in den Kanten

$$ac = 124^\circ 16'; bc = 99^\circ 16'; ab = 105^\circ 56'$$

betragen, doch habe ich Flächen von Rhombenoc-taëdern nicht beobachtet.

1) L. Gmelin's Handbuch, 5, 342.

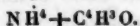
2) Buchner's Repertorium, 71, 320.

3) Ann. Chim. Phys. III. Sér., XXXIV, 30.

Berechnet.	Beobachtet.	Pasteur.
$p:p$ an $a =$	$*108^{\circ} 16'$	$108^{\circ} 24'$
" $b = 71^{\circ} 44'$		$71 \quad 36$
$p:b = 125 \quad 52$	$125 \quad 51$	
$q:q$ an $c =$	$*104 \quad 20$	$104 \quad 36$
" $b = 75 \quad 40$		
$q:c = 142 \quad 10$	$142 \quad 12$	
$q:b = 127 \quad 50$	$127 \quad 32$	
$\frac{q}{2}:\frac{q}{2}$ an $c = 137 \quad 34$		$137 \quad 35$
" $b = 42 \quad 26$		
$\frac{q}{2}:c = 158 \quad 47$		
$\frac{q}{2}:b = 111 \quad 13$		
$q:\frac{q}{2} = 163 \quad 23$	$163 \quad 8$	
$p:q = 111 \quad 4$		

Alle Krystalle waren in der Art hemimorph, dafs sie an dem oberen freien Ende sämmtliche Flächen, an dem unteren, mit welchem sie aufgewachsen waren, nur c zeigten. Durch Ausdehnung von b werden sie tafelartig. Pasteur hat das Hauptoctaëder als Tetraëder zuweilen beobachtet.

Aldehyd-Ammoniak



Frisch bereitet, sind die Krystalle vollkommen glänzend, farblos und durchsichtig. Sie gehören zur rhomboëdrischen Abtheilung des sechsgliedrigen Systems, und erscheinen als Rhomboëder r mit der Abstumpfung der Endkanten durch die Flächen des ersteren stumpferen $\frac{r'}{2}$.

$$r = a:a:\infty a:c; \quad \frac{r'}{2} = a':a':\infty a:\frac{1}{2}c.$$

Das Axenverhältnifs ist:

$$a:c = 0,7169:1 = 1:1,3949.$$

Es ist ferner:

	an r	an $\frac{r'}{2}$
der Endkantenwinkel	$= 85^{\circ} 16'$	$114^{\circ} 12'$
die Endkante: Axe c	$= 51 \ 10$	$68 \ 4$
die Fläche: „	$= 31 \ 50$	$51 \ 10$

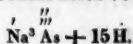
Beobachtet.

$$r: \frac{r'}{2} = 132^{\circ} 38' \quad 132^{\circ} 38'$$

Nicht immer ist das erste stumpfere Rhomboëder vorhanden.

Die Krystalle zeigen Glasglanz und sind spaltbar nach r .

Natriumsulfarseniat



Einige vorläufige Angaben über die Krystallform dieses schönen Schwefelsalzes habe ich schon früher gemacht ¹⁾.

Die Krystalle erhält man bald farblos, bald gelblich. Sie gehören zum *zwei- und eingliedrigen* System, und bilden rhombische Prismen p , bald für sich, bald mit einer Abstumpfung der scharfen Seitenkanten b , oder mit dieser und der der stumpfen a . In der Endigung bemerkt man oft nur eine auf die ersteren aufgesetzte Zuschärfung q^2 , oft aber auch die schiefe Endfläche c , in deren Diagonalzone q^2 fällt, so wie eine hintere schiefe Endfläche r' . Ein Augitpaar der vorderen Seite o und eins der hinteren o' , letzteres aus der Diagonalzone von r' , kommen gleichfalls vor; beide fallen zugleich in die erste Kantenzone. Fig. 21. 22. 23.

Wir geben den Flächen folgende Zeichen:

$$\begin{array}{ll} p = a : b : \infty c & r' = a' : c : \infty b \\ a = a : \infty b : \infty c & q^2 = b : 2c : \infty a \\ b = b : \infty a : \infty c & o = a : b : c \\ c = c : \infty a : \infty b & o' = a' : b : c. \end{array}$$

Das Axenverhältniß ist:

$$a : b : c = 0,7620 : 1 : 0,5931,$$

und der Neigungswinkel $a : c = 59^{\circ} 22'$.

1) Diese Annalen Bd. 52, S. 239.

Dann ergibt sich an der aus den beiden Augitpaaren o und o' hervorgehenden Grundform die Neigung der Flächen in den Kanten

$$ac = 143^\circ 32'$$

$$bc = 112^\circ 47'$$

$$a'c = 120^\circ 58'$$

$$ab = 85^\circ 27'$$

Und ferner:

	Berechnet.	Beobachtet.
$p : p$ an a	$= 113^\circ 30'$	$113^\circ 40'$
" b	$= 66^\circ 30'$	
$p : a$	$= 146^\circ 45'$	$147^\circ 0'$
$p : b$	$=$	$*123^\circ 15'$
$a : c$	$=$	$*120^\circ 38'$
$a' : r'$	$= 107^\circ 21'$	
$c : r'$	$= 132^\circ 1'$	
$p : c$	$= 115^\circ 13'$	
$p' : r'$	$= 104^\circ 27'$	
$q^2 : q^2$ an c	$=$	$*88^\circ 50'$
" b	$= 91^\circ 10'$	
$q^2 : c$	$= 134^\circ 25'$	$134^\circ 20'$
$q^2 : b$	$= 135^\circ 35'$	$136^\circ 0'$
$q^2 : a$	$= 110^\circ 54'$	
$o' : r'$	$= 150^\circ 29'$	
$o' : c$	$= 125^\circ 38'$	
$o' : b$	$= 115^\circ 31'$	
$o' : a'$	$= 105^\circ 3'$	
$o' : p'$	$= 119^\circ 9'$	
$o : c$	$= 148^\circ 55'$	
$o : b$	$= 108^\circ 14'$	
$o : a$	$= 142^\circ 10'$	
$o : p$	$= 146^\circ 18'$	

Die gelblichen Krystalle haben die Form von Fig. 21 und 22, die farblosen, die von Fig. 23; letztere sind kürzer und dicker, aber oft an Masse viel bedeutender als jene.

III. Ueber die Stärke der galvanischen Polarisation; von W. Beetz.

(Der physikalischen Gesellschaft zu Berlin mitgetheilt am 15. Juli 1853.)

Bei Gelegenheit meiner Untersuchungen ¹⁾ über die Wirkung des Erwärmens und Erschütterns der Elektroden auf die Stromstärke habe ich (p. 106) darauf hingewiesen, wie auffallend es sey, daß die HH. Lenz und Saveljev ²⁾ die Polarisation einer Platinplatte durch Chlor nahezu $=0$ fanden, während ich die elektromotorische Kraft dieses Elementes in der Gasbatterie mehr als halb so groß als die Kraft Platin-Wasserstoff gefunden hatte ³⁾, und auch das Erschüttern und Erwärmen einer mit Chlor bedeckten Elektrode durch die dabei stattfindende Stromverstärkung auf eine vorhandene Polarisation schließen liefs. Ich versuchte, als Grund dieser mangelnden Uebereinstimmung die Angreifbarkeit des Platins durch Chlor hinzustellen, welche möglicher Weise bei Mitwirkung stärkerer galvanischer Kräfte ähnliche Folgen haben könnte, wie die Oxydirbarkeit einer Kupferplatte, an welcher Sauerstoff entwickelt werden soll, eine Ansicht, welche schon früher Hr. Pogendorff ⁴⁾ mit dem Bemerken ausgesprochen hatte, daß die Polarisation des Platins durch Chlor keineswegs $=0$ sey. Um unnütze Hypothesen zu sparen, hielt ich es zuerst für nothwendig, durch directe Versuche zu bestimmen, in wie weit sich die Angabe der Petersburger Physiker in der That bewährte.

Die Bestimmung der Polarisation einer Platinplatte durch Chlor ist in der in Rede stehenden Arbeit auf etwas anderem Wege erhalten als die übrigen Ladungen. In der Regel wurde eine Säule durch zwei Elektroden so geschlos-

1) Diese Annalen LXXIX, 98. *

2) Ebend. LXVII, 497. *

3) Ebend. LXXVII, 503. *

4) Ebend. LXI, 619. *

sen, daß aus den Flüssigkeiten, in welche dieselben tauchten, entweder beiderseits eine Gasentwicklung stattfand, oder nur einerseits. Im letzteren Falle brauchte vom gefundenen Werthe nur die elektromotorische Kraft der Säule für sich, und die der angewandten Elektroden für sich in ihren bezüglichen Flüssigkeiten (mit Rücksicht auf das Vorzeichen dieser Kraft) subtrahirt zu werden, um den gewünschten Polarisationswerth zu finden. Im ersteren wurde die ebenso erhaltene Gesamtladung benutzt, um daraus durch Subtraction der anderweit bestimmten Polarisation der einen Elektrode die der anderen zu finden. Die auf beiden Wegen erhaltenen Werthe wurden aber nur als erste Annäherungen benutzt, um aus ihnen (und wenn für dieselbe Ladung mehre Beobachtungen da waren, aus deren Mitteln) und aus den Mittelwerthen der Originalbeobachtungen selbst, welche aus den Werthen der elektromotorischen Kraft der Elektroden und aus den Polarisationsgrößen zusammengesetzt sind, die erstgenannte Kraft zu finden. Diese Kräfte wurden wieder als erste Annäherung angesehen; mit ihnen wurden mit der Voraussetzung, daß die Combinationen aus Metallen und Flüssigkeiten dem Gesetze der elektromotorischen Spannungsreihe unterworfen seyen, die zweiten Annäherungen für die Polarisationen, und mittelst dieser die zweiten Annäherungen für die elektromotorischen Kräfte gefunden. Ich habe schon a. a. O. gezeigt, daß bei diesem Eingehen mit den gefundenen Werthen der elektromotorischen Kräfte in die ursprünglichen Beobachtungen zuweilen ganz auffallende Größenveränderungen für die Polarisation entstehen. Während z. B. unmittelbar gefunden war $p_{(H+O)} = 5,46$, und $p_{(O)} = 2,48$, wird durch Subtraction (mit einer eigenthümlichen Decimalstellenveränderung) gefunden $p_{(H)} = 5,46 - 2,47$ ungefähr $= 3,00$, also $p_{(H+O)} = 5,48$, während die corrigirten Werthe von $p_{(O)} = 2,49$ von $p_{(H)} = 3,67$ gegeben werden, so daß $p_{(H+O)} = 6,16$ werden würde. Diese Veränderungen sind aber gewiß nicht einem falschen Princip zuzuschreiben, sondern theils einer zu weit gehenden Anwendung dieses Principes, theils den

Versuchen selbst. Das gewiss richtige Princip, nach welchem die Correctionen vorgenommen wurden, ist das von Hrn. Poggendorff¹⁾ und von den HH. Lenz und Saveljev selbst aufgestellte, dass sich zur Hervorbringung der Kraft eines Volta'schen Kreises alle elektromotorischen Kräfte und Polarisationen in demselben algebraisch summiren; um dasselbe aber anzuwenden, muss man sich zuvor überzeugen, dass die in Rechnung zu bringenden Polarisationen auch gewiss immer durch dieselben Substanzen und deshalb immer in gleicher Stärke hervorgebracht sind. Wenn aber die Polarisation $p_{(n)}$, welche durch Subtraction von $p_{(n+o)} - p_{(o)}$ in verdünnter Schwefelsäure erhalten war, nachher benutzt wird als diejenige, welche eine negative Platinelektrode in concentrirter Salzsäure erfährt, und die eben erwähnte $p_{(o)}$ auch als die einer positiven Platinelektrode in concentrirter Salpetersäure, so ist das gewiss nicht gerechtfertigt, denn bei der Elektrolyse der verdünnten Schwefelsäure scheidet sich an der positiven Platte noch Schwefelsäure, an der negativen Wasser ab, das weiter zersetzt wird²⁾, die Salpetersäure scheidet am negativen Pole salpetrige Säure ab, so dass die in ihr enthaltene Gesamtladung nicht als $p_{(o)}$ angenommen werden darf, und nur in der concentrirten Salzsäure findet ein vollständiges Aufgehen des ganzen Elektrolyten statt. Man darf also das obige für die Elektrizitätslehre so wichtige Gesetz erst dann anwenden, wenn man sich von der vollkommenen Identität der Polarisationen in allen angezogenen Fällen, besonders aber von der Unveränderlichkeit des Elektrolyten selbst in der Nähe der Elektroden überzeugt hat. Dass dies nicht geschehen ist, muss um so mehr auffallen, als p. 524 ausdrücklich erwähnt wird, dass $p_{(n)}$ in Salzsäure viel geringer war, als in verdünnter Schwefelsäure.

Der andere störende Umstand liegt in den Versuchen selbst und ist von mir (Bd. LXXVIII, p. 38) schon hervor-

1) Diese Annalen LXVII, 528.*

2) Die Verfasser deuten auf eine derartige Absonderung, welche von Einfluss auf die Resultate seyn könnte, sogar p. 525 hin.

gehoben worden. Die angewandten Flüssigkeiten waren nicht chemisch rein, und gaben deshalb ganz unrichtige Polarisationen und unrichtige elektromotorische Kräfte, (z. B. bleihaltige Schwefelsäure, salzsäurehaltige Salpetersäure). Gerade diesem Umstande wird weiter unten ein wesentlicher Einfluss auf die Resultate beigemessen werden.

Was nun im Besondern die Bestimmung $p_{(c)}$ betraf, so ist dieselbe nicht mit den obigen Correctionen gewonnen. Es liegen für dieselbe vielmehr nur drei Beobachtungen vor, nämlich:

$$\text{PtHCl} + \text{PtNO}_3, \text{Pt}_{(c)} = 0,24$$

$$\text{„ „ „ „} = 0,26$$

$$\text{PtNO}_3 + \text{PtHCl}, \text{Pt}_{(c+n)} = 5,30.$$

Hieraus könnte man weiter rechnen, (wenn man das obige Princip wirklich anwenden wollte)

$$p_{(n+o)} = 5,46, \text{ also}$$

$$\text{PtNO}_3 + \text{PtClH} = 5,30 - 5,46 = -0,16$$

$$\text{und } p_{(c)} = 0,25 - 0,16 = 0,09.$$

Die Petersburger Physiker haben aber $p_{(c)} = 0$ gesetzt, und dieser Werth tritt nun in der Tabelle der corrigirten Polarisationen mit auf, während in der der uncorrigirten $p_{(c)}$ gar nicht vorkommt; ebenso wird weiter abgeleitet $\text{PtHCl} + \text{PtNO}_3 = 0,26 - 0 = 0,26$, und dieser Werth steht unter den corrigirten Werthen der elektromotorischen Kräfte. Aus der vorliegenden Arbeit geht also von selbst hervor, dafs, wenn man die zu Hülfe genommenen Angaben als richtig betrachtet, $p_{(c)}$ nicht $= 0$ ist, es würde vielmehr der 46te Theil von der Kraft einer Grove'schen Kette ($= 4,17$) seyn.

Um nun selbstständig eine Bestimmung für $p_{(c)}$ zu finden, schien mir bei der Zersetzung der Salzsäure immer eine zweiseitige Beobachtung nöthig, sowohl für $p_{(c)}$ als für $p_{(n)}$, welche beide dann in der Beobachtung $p_{(c+n)}$ ihre Bestätigung finden mußten. Die Abwesenheit einer solchen Controle ist immer sehr wenig beruhigend. Um eine jede Ladung einzeln zu erhalten, wurde einmal als negative,

1) Mittel aus 0,24 und 0,26.

das andere Mal als positive Elektrode ein Metall in einer Flüssigkeit angewandt, in welcher man seine Polarisation $= 0$ setzen kann. Als positive Elektrode wählte ich, wie Hr. Poggendorff ¹⁾, Zink in verdünnter Schwefelsäure oder, wie Hr. Svanberg ²⁾, in concentrirter Zinkvitriollösung. Als negative Elektrode halte ich, besonders nach den Versuchen des Hrn. Kohlrausch ³⁾, nur Kupfer in Kupfervitriollösung für constant genug; Platin in Salpetersäure verändert seine Kraft, so daß die Kette nach und nach an Kraft gewinnt, und nach meinen Versuchen ⁴⁾ das Erschüttern einer in Salpetersäure tauchenden Platinkathode die Stromstärke sogar vergrößert, statt sie, wie in anderen Fällen, zu schwächen. Die durch die Verschiedenheit der Elektroden in den Kreis gebrachten elektromotorischen Kräfte wurden nicht aus den Messungen, welche die Polarisation liefern sollen, selbst berechnet, sondern nach der Compensationsmethode gemessen. Um nicht auf die einzelnen Messungen später jedesmal zurückkommen zu müssen, stelle ich dieselben in der folgenden Tabelle I. zusammen. Gewöhnlich sind die Messungen direct mit Einschaltung einer Sinusbussole gemacht. In diesen Fällen bezeichnen die Zahlen in der Spalte α die Winkel, deren Sinus den partiellen Stromstärken der messenden Ketten entsprechen. In einigen anderen Fällen ist die Gesamtkraft der constanten Kette als k' angegeben, so daß im ersten Falle $k = r \cdot \sin \alpha$ im zweiten $k = \frac{r}{r+r'} k'$ ist, wenn die von Hrn. Poggendorff ⁵⁾ eingeführten Bezeichnungen beibehalten werden. Die angewandten Flüssigkeiten waren bei den Versuchen so rein, als ich sie irgend zu erhalten wufste. Keine

1) Diese Ann. LXVII, 530.*

2) Ebend. LXXIII, 290, 298.*

3) Ebend. LXXV, 225, 228.*

4) Ebend. LXXIX, 101.

Daselbst muß stehen:

Platin	}	- in Salpetersäure
		+ in verdünnter Schwefelsäure

5) Ebend. LIV, 180.*

derselben gab die geringste Reaction auf eine der Substanzen, welche als Verunreinigung derselben vermuthet werden konnte. Chlornatrium konnte ich auf keine andere Weise ganz rein erhalten, als durch Sättigung von reiner Salzsäure mit kohlensaurem Natron und Eindampfen der Lösung. Das Zink war amalgamirt. V bedeutet concentrirte Kupfervitriollösung, Zn V eine concentrirte angesäuerte Zinkvitriollösung.

Tafel I.

No.	Kette		r	r'	α	k'	k	k im Mittel.
	negativ.	positiv.						
1	Pt SO ₃	Pt NO ^s	8,3		28° 49'		4,00	4,00
2	Pt SO ₃	Pt SO ₃ Aq	18,8		24 53		7,91	7,91
3	Pt SO ₃ Aq	Zn SO ₃ Aq	35,3		67 43		32,66	32,66
4	(Pt NO ₃	Pt Cl H)	15,70	68,0		37,34	7,04	(7,04)
5	Pt NO ₃	Cu V	16,8		69 26		15,15	
			32,9		26 53		14,87	15,01
6	Pt Cl H	Cu V	16,0		26 20		7,09	
			6,9	69,2		75,94	6,89	
			15,6		26 28		6,95	7,10
			7,8		73 0		7,46	
7	Cu V	Zn SO ₃ Aq	29,6		45 40		21,17	
			26,5		53 27		21,28	21,22
8	Pt Cl H	Zn SO ₃ Aq	34,10		58 4		28,98	
			34,08		58 12		28,96	29,10
			32,01		66 24		29,36	
9	Pt SO ₃ Aq	Zn Zn V	34,2		65 25		31,10	31,10
10	Pt Cl H	Zn Zn V	31,3		63 36		28,03	
			28,6		79 14		28,10	28,06
11	Pt NO ₃	Pt SO ₃ Aq	72		29 21		3,53	3,53
12	Pt NO ₃	Zn SO ₃ Aq	36,4		84 47		36,24	36,24
13	Pt K Br	Zn SO ₃ Aq	33,6		62 15		29,73	
			33,8		62 20		29,27	29,50
14	Pt K Br	Pt Cl H	1,6		36 35		0,95	0,95
15	Pt K Cl	Zn SO ₃ Aq	35,4		64 37		31,97	
			35,4		64 38		31,98	31,97
16	Pt K Cl	Pt Cl H	6,6		33 26		3,67	3,67
17	Pt Na Cl	Zn SO ₃ Aq	35,2		64 31		31,77	
			35,3		64 25		31,83	31,80
18	Pt Na Cl	Cu V	9,96	60,8		72,00	10,13	10,13
19	Pt Na Br	Zn SO ₃ Aq.	34,8		63 19		31,08	
			34,8		61 19		30,53	30,79
			34,2		64 4		30,76	
20	Pt Na Br	Zn Zn V	34,32		57 36		28,97	29,32
			33,16		63 30		29,67	
21	Pt K J	Zn Zn V	25,0		84 58		20,47	
			27,62		49 29		21,00	20,73
22	Pt K J	Zn SO ₃ Aq	28,7		57 34		21,67	21,67

In diesen Messungen sind die Widerstände in Decimetern meines, schon früher angewandten, Rheochorddrahtes angegeben. Als Mefsinstrument diente eine aus Hrn. Oertling's Werkstatt hervorgegangene Sinusbussole. Von der Bedeutung der Maafszahlen mag man sich am besten eine Vorstellung dadurch machen, dafs die Kraft einer Grove'schen Kette, deren Platinzelle mit einer Mischung aus gemeiner und rauchender Salpetersäure gefüllt war, im Mittel aus 12 Beobachtungen = 37,26 gefunden wurde. Zu der Einheit, welche ich in früheren Arbeiten (welche ich nachher benutzen werde) angewandt habe, steht die jetzige im Verhältnifs 0,889:1. Die Messung 4 ist in Klammern geschlossen, weil sie nicht als zuverlässig zu betrachten ist. Mehre andere mit derselben Combination angestellte gaben kleinere Werthe, wahrscheinlich weil Salpetersäure und Salzsäure an ihrer Berührungsstelle Chlor entbinden. Die eine hier mitgetheilte Messung wurde gemacht, indem der ganze Mefsapparat zusammengestellt, der poröse Thoncylinder aber, der die Salzsäure und die eine Platinplatte enthielt, erst dann in die Salpetersäure getaucht wurde, um die Schliessung der Nebenleitung zu bewirken. Das Resultat ist in diesem Falle ziemlich so ausgefallen, wie es nach den controlirenden Messungen zu erwarten war, ich möchte aber doch das Verfahren noch nicht allgemein empfehlen, weil leicht das Eintauchen eine ähnliche Wirkung auf die Stromerregung haben konnte, wie das der Metallplatten selbst. Im Uebrigen sind die Versuche mit einander in hinreichender Uebereinstimmung, um das Gesetz der elektromotorischen Spannungsreihe auch für Combinationen aus Metall und Flüssigkeit zu bestätigen.

~ Hier einige Beispiele:

PtNO ₃ , ZnSO ₃ Aq aus No. 5 u. 7	= 15,01 + 21,22 = 36,23
aus " 12	36,24
PtClH, ZnSO ₃ Aq aus " 6 u. 7	= 7,10 + 21,22 = 28,32
aus " 8	29,10
PtNO ₃ , ZnSO ₃ Aq aus " 3 u. 11	= 32,66 + 3,53 = 36,19
aus " 12	36,24

PtSO ₃ , PtSO ₃ Aq	aus No. 1 u. 11 =	4,00 + 3,53 =	7,53
	aus " 2		7,91
Pt Na Cl, ZnSO ₃ Aq	aus " 7 u. 18 =	21,22 + 10,13 =	31,35
	aus " 17		31,80
u. s. w.			

Wiewohl hiernach die einzelnen Werthe recht wohl zu einander stimmen, werde ich der Gleichmäfsigkeit wegen immer die Messung als maafsgebend betrachten, in welcher die Combinationen mit ZnSO₃ Aq zusammengestellt sind. Wo eine solche Zusammenstellung fehlt, (für PtSO₃ und für ZnZnV) ist ihr Werth nach dem Gesetz der Spannungsreihe ermittelt. Alle übrigen Messungen sind nur als Controle benutzt. Die Reihenfolge wird dann folgende, wenn man ZnSO₃ Aq als Ausgangspunkt betrachtet.

PtSO ₃	=	40,26
PtNO ₃	=	36,24
PtSO ₃ Aq	=	32,66
PtKCl	=	31,97
PtNaCl	=	31,80
PtNaBr	=	30,79
PtKBr	=	29,50
PtClH	=	29,10
PtKJ	=	21,67
CnV	=	21,22
ZnZnV	=	1,34
ZnSO ₃ Aq	=	0

Aus dieser Reihe werden alle Angaben entnommen, z. B. PtNO₃, CnV = 36,24 — 21,22 = 15,02.

Für die Bestimmung der Polarisation des Platins durch Chlor ist die Stellung des PtClH von Wichtigkeit. Dieselbe weicht bei meinen Resultaten merkwürdig ab von den Angaben der HH. Lenz und Saveljev. Ich finde Platin in Salzsäure mit der Kraft 7,14 *positiv* gegen Platin in Salpetersäure, die genannten Herren etwa um 2,54 *negativ* (wenn ich zur Uebertragung der Zahl 0,26 auf meine Einheit die Kraft CnV, ZnSO₃ Aq aus unseren beiderseitigen

Messungen benutze, also mit $\frac{21,22}{2,17} = 9,78$ multiplicire ¹⁾).

Der Grund dieser Abweichung ist ein dreifacher. Die Salpetersäure der Petersburger Physiker war salzsäurehaltig; die Salzsäure die gewöhnliche käufliche; die Berührung beider Säuren entwickelte Chlor. Bei der bloßen Zusammenstellung dieser Combination war also schon ohne weitere Einwirkung eines Stromes Chlor genug vorhanden, um neben der elektromotorischen Kraft, welche die Flüssigkeiten bedingen, noch die durch das Chlor erregte mitzumessen. Ich gehe deshalb, ohne jene Versuche weiter benutzen zu können, zu meinen eigenen Messungen über.

Bei der Zersetzung der Salzsäure zwischen Platinelektroden ist die große Constanz des Stromes, vom Anfange der Schließung an, welche auch von Lenz und Saveljev hervorgehoben worden ist, merkwürdig. Die Bussolenadel nimmt fast augenblicklich eine Stellung an, die sie bei lange dauernder Stromwirkung nicht verläßt, während es mir bei der Zersetzung eines sauren Wassers nie hat gelingen wollen, ein wirkliches Minimum für den Strom zu erhalten, wenn auch die Nadelstellung ruhig genug wird um eine Ablesung zu machen. Ebenso constant sind die Ströme bei Einschaltung der Combinationen, welche nur die Abscheidung des Chlors allein, oder des Wasserstoffs allein erlauben. Da unmittelbar nach Verschiebung der Rheochordklemmen die Nadel wieder ihre ruhige Stellung einnahm, so schien es zwar wahrscheinlich, daß innerhalb der Intensitäten, mit denen ich arbeitete, die Polarisation schon unabhängig von der Stromstärke sey; um mich aber

1) Ich habe beliebig diese Kraft gewählt, da ich nicht weiß, welche ich als zuverlässig annehmen darf. Die Kraft $\text{Zn SO}_3 \text{ Aq, Pt NO}_3$ würde ein anderes Verhältniß gegeben haben, denn sie steht zu der vorhergenannten in einem anderen Verhältniß, als sowohl Hr. Poggendorff (Bd. LXX, 179*) als ich es gefunden haben. Nach ersterem verhalten sich beide Kräfte = 32:18; nach meinen obigen Versuchen, wobei ich die Kraft der Grove'schen Kette zu Grunde lege, wie 37,26:21,22, d. h. = 32:18,2; nach Lenz und Saveljev = 4,17:2,00 d. h. = 32:15,3.

sicherer zu stellen, bestimmte ich nie aus zwei Beobachtungen die Ladung, sondern immer aus mehreren. Die Combination Cu V, Pt Cl H änderte zuerst immer ihre elektromotorische Kraft und ihren Widerstand. Dann war jedesmal die Kupferplatte mit dem von Jonas ¹⁾ beschriebenen wasserfreien Kupferchlorür bedeckt. Die Salzsäure mußte also durch Diffusion der Kupfervitriollösung beigemischt seyn. Um dies zu vermeiden, wurde der die Salzsäure enthaltende poröse Cylinder jedesmal in einen anderen der Art gestellt, welcher mit Kupfervitriollösung angefüllt und dann in den größeren Trog mit derselben Lösung gesetzt war. Jetzt ist wohl noch eine kleine Widerstandsveränderung (in der mittleren Zelle) möglich, aber die Kraft bleibt unverändert, das Kupfer schlägt sich rein metallisch auf der Kupferplatte nieder. In Bezug auf die Bedeutung der mitgetheilten Zahlen wird es kaum nöthig seyn zu erwähnen, daß sie immer aus der Verbindung zweier Gleichungen von der Form

$$\sin \alpha' = \frac{E \pm k - p}{R + r}$$

und

$$\sin \alpha' = \frac{E \pm k - p}{R + r'}$$

entstanden sind, wo α den Drehungswinkel der Sinusbussole, E die elektromotorische Kraft der Säule, K die der eingeschalteten Combination, p die Polarisation, R den wesentlichen Gesamtwiderstand und r und r' die eingeschalteten Rheochorddrähte bedeutet: Daraus folgt

$$R = \frac{r' \sin \alpha' - r \sin \alpha}{\sin \alpha - \sin \alpha'}$$

welcher Werth in der Spalte R steht, ferner

$$E \pm k - p = \sin \alpha (R + r).$$

Von den Werthen dieser Spalte ist für jede Beobachtungsreihe das Mittel genommen, um daraus $p \mp k$ und dann p zu finden.

1) Diese Annalen LVIII, 210.*

Tabelle II.

Zwei Platinplatten in concentrirter Salzsäure.

 p = Polarisation Platin - Chlor + Platin - Wasserstoff.

Reihe	r	$\sin \alpha$	R	$E - p$	E	p
I.	12	0,9563		45,70	75,01	29,30
	14	9180	35,8	45,71		
	16	8827	33,2	45,71		
	18	8487	33,9	45,64		
	20	8183	35,8	45,65		
	30	6940	35,8	45,66		
	35	6450	35,8	45,66		
	40	6041	38,9	45,79		
	45	5662	34,5	45,75		
	50	5343	38,7	45,83		
			35,8	45,71		
II.	50	0,0990		9,31	37,22	27,91
	40	1106	44,8	9,30		
	30	1253	45,6	9,28		
	20	1449	43,9	9,28		
	10	1719	43,6	9,29		
	5	1899	42,3	9,32		
	70	0822	44,6	9,38		
III.			44,1	9,31	75,59	30,29
	70	0,4059		45,39		
	50	4914	44,9	45,12		
	40	5502	43,5	45,01		
	30	6304	38,6	45,26		
	20	7359	39,7	45,48		
	15	8025	40,3	45,58		
	10	8776	43,7	45,46		
IV.			41,8	45,33	73,99	30,32
	70	0,4916		43,65		
	60	5539	18,9	43,63		
	50	6338	19,3	43,56		
	40	7437	17,7	43,73		
	35	8117	20,9	43,66		
	30	8979	17,1	43,82		
			18,8	43,67		
V.	70	0,5158		46,06	73,54	27,45
	60	5795	20,9	45,95		
	50	6657	17,2	46,12		
	40	7788	18,9	46,17		
	35	8503	19,3	46,15		
	32	8976	21,8	46,05		
	29	9554	17,6	46,14		
			19,3	46,09		

Reihe	r	$\sin \alpha$	R	$E - p$	E	p
VI.	70	0,4200		43,89	71,61	27,75
	50	5188	35,0	43,82		
	40	5882	34,7	43,81		
	30	6792	34,6	43,80		
	20	8025	35,1	43,83		
	10	9887	33,1	43,99		
			34,5	43,86		

$p(c_1+n)$ im Mittel = 28,83.

Aus allen diesen Reihen geht hervor, dafs die Stromstärke in den angewandten Gränzen sehr wenig auf die Gesamtstärke der Polarisation durch Chlor und Wasserstoff einfliefst, da Intensitäten von 0,0822 (Reihe II.) bis 0,9887 (Reihe VI.) fast gleiche Resultate lieferten. Um indess von der Voraussetzung unabhängig zu seyn, dafs auch bei diesen kleinen Intensitäten die Ladung eine Function der Stromstärke sey, prüfte ich zuerst mittelst einer Wippe, nach der schon von Hrn. Poggendorff benutzten Methode²⁾, ob die Stärke des Stromes einen Einfluss auf die Ladung habe, indem ich durch ein in Salzsäure tauchendes Platinplattenpaar den ganzen Strom einer dreipaarigen Grove'schen Säule, durch ein zweites nur einen schwachen Zweigstrom gehen liefs, und dann durch Umschlagen der Wippe die beiden polarisirten Paare einander gegenüber setzte. Das durch den stärkeren Strom geladene überwog immer, aber nur auffallend wenig. Ich stellte hierauf einen messenden Versuch an, der sich an Reihe VI. anschlofs. Es wurde eine Kette aus der zweipaarigen Säule genommen, und deren Widerstand bestimmt. Dieser = 0,8 von dem Gesamtwiderstande = 34,5 abgezogen gab den noch bleibenden Widerstand des jetzt geschlossenen Stromes = 33,7, da alle übrigen Theile unverändert blieben. Mit diesem wurde aus den folgenden Beobachtungen berechnet:

1) Diese Annalen LXI, 615.*

Reihe	r	$\sin \alpha$	R	$E - p$	E	p
VII	70	0,0869	33,7	29,01	35,60	26,59
	50	1051		8,79		26,81
	30	1354		8,61		26,99
	10	1914		8,36		27,24

Es ist also in der That ein ungemein schwaches Steigen der Polarisation mit der Stromstärke vorhanden. Die Reihe VII. ist der Zeit nach unmittelbar vor VI. angestellt, damit nicht die zurückbleibenden Mengen der durch den stärkeren Strom abgelagerten Gase schädlich einwirken konnten.

Tabelle III.

Negative Platinelektrode in concentrirter Salzsäure, positive Zinkelektrode in verdünnter Schwefelsäure.

p = Polarisation Platin - Wasserstoff.

Reihe	r	$\sin \alpha$	R	$E + k - p$	E	k	p
VIII.	70	0,4407		47,63	37,56	29,10	19,08
	60	4856	38,1	47,63			
	50	5390	38,2	47,48			
	45	5726	37,9	47,59			
	40	6094	38,1	47,59			
			38,1	47,58			
IX.	60	0,4833		45,62	35,69		19,23
	50	5400	35,2	45,58			
	40	6122	34,8	45,54			
	30	7069	34,6	45,51			
	25	7662	34,6	45,50			
	20	8376	33,7	45,56			
	15	9235	33,8	45,62			
X.			34,4	45,56			
	70	0,5299		45,39	36,43		20,26
	60	6000	15,6	45,30			
	50	6909	16,0	45,20			
	40	8144	15,9	45,20			
	35	8954	15,2	45,22			
	30	9956	14,7	45,30			
			15,5	45,27			

Reihe	r	$\sin \alpha$	R	$E+k-p$	E	k	p
XI.	70	0,8040		85,80	73,99	29,10	17,36
	66	8344	39,8	85,69			
	60	8848	39,3	85,95			
	58	9033	37,6	85,84			
	56	9236	33,0	85,62			
	54	9442	36,9	85,63			
	52	9658	34,1	85,65			
	50	9882	36,2	85,68			
			36,7	85,73			
XII.	40	0,8012		45,03	35,39		19,48
	35	8789	15,9	44,99			
	30	9745	16,5	45,01			
			16,5	45,01			

$p_{(n)}$ im Mittel = 19,08.

Tabelle IV.

Negative Kupferelektrode in Kupfervitriollösung, positive Platinelektrode
in concentrirter Salzsäure.
 p = Polarisation Platin-Chlor.

Reihe	r	$\sin \alpha$	R	$E-k-p$	E	k	p
XIII.	70	0,5113		55,06	73,30	7,88	10,46
	60	6280	37,6	54,95			
	50	7081	38,4	54,88			
	40	8794	37,0	54,95			
	30	9563	37,2	54,97			
			37,5	54,96			
XIV.	70	0,1581		19,15	36,76		9,79
	40	2093	52,6	19,06			
	30	2360	48,4	19,13			
	20	2689	52,3	19,09			
	10	3120	52,4	19,06			
	5	3404	49,9	19,09			
XV.	70	0,5582		53,66	71,77		10,34
	60	6225	26,8	53,65			
	50	7030	27,4	53,57			
	40	8095	26,0	53,59			
	35	8783	23,8	53,75			
	30	9550	27,2	53,07			
			26,2	53,55			

Reihe	r	$\sin \alpha$	R	$E-k-p$	E	k	p
XVI.	70	0,5088			71,91	7,88	10,03
	60	5623	35,1	53,93			
	50	6282	35,3	53,98			
	40	7112	35,7	54,03			
	30	8188	37,0	54,05			
	25	8857	36,0	54,04			
	20	9639	36,6	54,02			
				53,97			
XVII.			36,0	54,00			
	70	0,4579			72,41		10,20
	60	4997	49,5	54,34			
	50	5502	48,9	54,30			
	40	6122	48,7	54,30			
	30	6902	48,4	54,31			
	20	7905	48,8	54,32			
	10	9296	47,7	54,31			
XVIII.			48,7	54,33			
	70	0,4431			73,2		10,78
	60	4825	52,4	54,54			
	50	5297	52,2	54,57			
	40	5861	53,9	54,61			
	30	6567	53,0	54,57			
	20	7453	54,1	54,57			
			53,1	54,47			
				54,54			

$p_{(c)}$ im Mittel = 1027.

Auch für diese Polarisationskräfte ist wie oben die Einwirkung der Stromstärke:

Reihe	r	$\sin \alpha$	R	$E-k-p$	E	k	p
XIX.	70	0,1570	4,80	18,53	35,46	7,88	9,05
	50	1845		18,07			9,51
	30	2278		17,77			9,81
	20	2636		17,92			9,66
	10	3060		17,75			9,83

Die Zunahme ist also, wenn auch sehr gering, doch ebenfalls merklich, und hätte danach der Mittelwerth von $p_{(c)}$ ein wenig höher ausfallen müssen, wenn Reihe XIV nicht mit in Rechnung gezogen wäre, welche mit sehr geringen Stromstärken angestellt ist.

Die Resultate der Tabellen II., III. und IV. sind durchaus unzweideutig. Die Polarisation des Platins ist im Mittel

durch Chlor = 10,27

" Wasserstoff = 19,08

29,35

" beide Gase = 28,83.

Es haben sich also auch hier die Ladungen summirt. Die absoluten Größen dieser Ladungen aber sind dieselben, welche ich für die elektromotorischen Kräfte des Chlors und Wasserstoffes in der Gasbatterie gefunden habe ¹⁾, denn diese würden, auf die hier angewandte Einheit übertragen, bezüglich = 10,10 und 17,89 seyn. Die Unterschiede liegen, wie die vorigen Tabellen zeigen, innerhalb der Grenzen zufälliger Einflüsse. Dafs dies gerade bei der Zersetzung der Salzsäure eintritt, glaubte ich daher erklären zu müssen, dafs dieser Elektrolyt rein in die beiden Substanzen aufgeht. Wenn also die Größe der Polarisation nicht mit der elektromotorischen Kraft des betreffenden Gases übereinstimmt, so müssen secundäre Processe oder anderweitige Ablagerungen daran Schuld seyn. Es kam mir nun darauf an, auch andere Substanzen in Bezug auf diese Erscheinung zu prüfen, bei denen ebenfalls eine so einfache Elektrolyse stattfindet. Destillirtes Wasser ist seines großen Leitungswiderstandes wegen dazu nicht zu brauchen; am nächsten hätten dann die Wasserstoffsäuren der übrigen Halogene gelegen. Da es mir aber nicht wohl möglich schien, dieselben ganz frei von Brom und Jod zu erhalten, so nahm ich zu einem anderen Mittel meine Zuflucht. Nach Hrn. Faraday's ²⁾ Angaben werden die alkalischen Haloïdsalze in ihrer concentrirten Lösung so zerlegt, dafs sich an der positiven Elektrode nur der Salzbilder, kein Sauerstoff, an der negativen Wasserstoff und das Oxyd des Metalles abscheidet. Hr. Faraday und auch Hr. Daniell ³⁾ betrachten die Entwicklung des Salzbilders als primär, den übrigen Proceß als secundär; man würde demnach nicht erst eine Abscheidung der Säure am positiven Pole

1) Diese Annalen LXXVII, 503.

2) Exp. Res. 766 u. ff.

3) Diese Annalen Ergänzungsbd. I, 576.

anzunehmen haben. Gewiß ist diese Ansicht richtig. Sollte aber auch ein wenig Säure in der Nähe der Platinplatte abgeschieden werden, so kann man aus Tabelle I. sehen, daß dies die elektromotorische Kraft der Combination nur unmerklich ändern würde. Läßt man nun in eine solche Haloid-salzlösung die positive Platinelektrode und in eine Kupfer-vitriollösung die negative Kupferelektrode tauchen, so muß sich auf dieser statt des Wasserstoffes wieder Kupfer ab-scheiden. Die Basis muß sich mit der Säure der Kupfer-vitriollösung verbinden, und kann dabei einen geringen Einfluß auf die Leitungsfähigkeit in der mittelsten Zelle ausüben, der sich durch die Rechnung als Veränderung der elektromotorischen Kraft deuten ließe. Um zu prüfen, wie weit ein solcher Einfluß stattfindet, untersuchte ich die Polarisation des Platins in Chlornatrium und in Chlor-kalium.

Tabelle V.

Negative Kupferelektrode in Kupfervitriollösung, Positive Platinelektrode in Chlornatriumlösung.

p = Polarisation Platin-Chlor.

Reihe	r	$\sin \alpha$	R	$E-k-p$	E	k	p
XX.	70	0,3891	63,1	51,08	72,13	10,58	10,54
	50	4579	59,3	50,96			
	40	5040	63,8	51,05			
	30	5577	60,9	50,93			
	20	6266	59,9	50,95			
	10	7165	51,09				
XXI.	70	0,4094	61,3	51,01	72,50		10,90
	60	4444	51,05	50,97			
	50	4871	54,1	51,00			
	40	5383	55,1	50,97			
	30	6030	53,2	51,07			
	20	6837	54,7	51,07			
XXII.	70	0,4720	54,7	51,02	72,86		10,95
	60	5198	38,7	51,36			
	50	5776	39,9	51,33			
	40	6510	38,6	51,29			
	30	7466	38,1	51,30			
	20	8739	38,7	51,37			
14	9728	39,0	51,37				
			38,8	51,26			
			38,8	51,33			

Tabelle VI.

Negative Kupferelektrode in Kupfervitriollösung, Positive Platinelektrode in Chlorkaliumlösung.

p = Polarisation Platin-Chlor.

Reihe	r	$\sin \alpha$	R	$E-k-p$	E	k	p
XXIII.	70	0,4237	49,9	50,43	72,38	10,75	11,36
	50	5085	47,8	50,23			
	40	5664	48,9	50,30			
	30	6381	49,0	50,28			
	20	7305	48,7	50,26			
	10	8549	48,8	50,14			
			48,8	50,27			
XXIV.	70	0,4326	46,9	50,44	72,30		11,28
	40	5819	46,3	50,39			
	30	6582	46,6	50,41			
	20	7568	46,6	50,40			
			46,6	50,41			

$p_{(Cl)}$ im Mittel aus Tabelle V und VI = 11,01

aus IV, V und VI = 10,58.

Das Mittel liegt also bei diesen Messungen ein wenig höher, als bei den mit Salzsäure angestellten, aber so unbedeutend, daß der Unterschied wohl zu vernachlässigen ist. Ich ging deshalb zu den Beobachtungen mit Bromkalium, Bromnatrium und Jodkalium über.

Tabelle VII.

Negative Kupferelektrode in Kupfervitriollösung, Positive Platinelektrode in Bromkaliumlösung.

p = Polarisation Platin-Brom.

Reihe	r	$\sin \alpha$	R	$E-k-p$	E	k	p
XXV.	60	0,4641	62,8	56,89	72,20	8,28	7,10
	40	5544	61,3	56,88			
	30	6150	64,3	56,95			
	20	6871	61,9	56,75			
	10	7826	62,6	56,61			
			62,6	56,82			
XXVI.	60	0,4911	59,9	58,00	72,81		6,46
	50	5358	56,9	57,89			
	40	5911	59,0	58,53			
	30	6574	51,2	57,91			
	20	7426	57,4	57,99			
	10	8543	58,1	58,07			

Reihe	r	$\sin \alpha$	R	$E-k-p$	E	k	p
XXVII.	70	0,4827	49,5	57,30	72,30	8,28	6,86
	50	5797	49,0	57,20			
	40	6448	48,6	57,19			
	30	7268	47,8	57,19			
	20	8332	48,6	57,43			
	10	9753	48,7	57,26			

Tabelle VIII.

Negative Kupferelektrode in Kupfervitriollösung, Positive Platinelektrode in Bromnatriumlösung.

p = Polarisation Platin-Brom.

Reihe	r	$\sin \alpha$	R	$E-k-p$	E	k	p
XXVIII.	70	0,4208	61,0	54,62	71,20	9,57	7,11
	50	4957	60,9	54,41			
	40	5458	58,3	54,46			
	30	6076	59,1	54,52			
	20	6843	59,8	54,59			
			59,8	54,52			
XXIX.	70	0,4529	55,8	56,97	73,39		6,93
	50	5385	55,1	56,96			
	40	5951	55,9	57,01			
	30	6644	56,3	57,00			
	20	7495	55,9	56,79			
	10	8632	55,8	56,62			

$p_{(Br)}$ im Mittel aus Tabelle VII und VIII = 6,89.

Tabelle IX.

Negative Kupferelektrode in Kupfervitriollösung, Positive Platinelektrode in Jodkaliumlösung.

p = Polarisation Platin-Jod.

Reihe	r	$\sin \alpha$	R	$E-k-p$	E	k	p
XXX.	70	0,6051	40,3	68,31	72,00	0,45	3,22
	60	6654	43,3	68,46			
	50	7365	44,5	68,41			
	40	8236	43,7	68,29			
	30	9353	42,9	68,18			

Reihe	r	$\sin \alpha$	R	$E-k-p$	E	k	p
XXXI.	70	0,5854	41,9	65,26	69,64	0,45	3,91
	60	6428	39,9	65,24			
	50	7143	42,2	65,35			
	40	8012	41,9	65,30			
	30	6126	41,5	65,28			
XXXII.	70	0,5981	42,7	67,34	71,44		3,65
	60	6563	42,2	67,33			
	50	7274	42,3	67,35			
	40	8158	43,2	67,38			
	30	9272	42,6	67,30			

$p_{(J)}$ im Mittel = 3,59.

Nach meinen früheren Versuchen ist die elektromotorische Kraft des Broms = 6,96. Die des Jods hatte ich früher nicht bestimmt. Nach Hrn. Grove's ¹⁾ Angabe steht dasselbe in der Reihe zwischen Brom und Sauerstoff; ich habe es in fünf Versuchen nur (innerhalb der Fehlergränzen) dem Sauerstoff gleichwirkend gefunden. Der letztere würde die Kraft 3,42 haben, für das Jod fand ich:

Reihe	r	$\sin \alpha$	k
XXXIII.	6,8	0,4825	3,31
	6,6	4871	3,21
	7,26	4597	3,33
	7,4	4871	3,60
	6,7	5012	3,36

also ist die Kraft Platin-Jod im Mittel = 3,36.

Die überhaupt erlangten Resultate sind folgende:

	Polarisation.	Elektromotorische Kraft.
in Jod	3,59	3,36
» Brom	6,89	6,96
» Chlor	10,58	10,10
» Wasserstoff	19,08	17,89
» Chlor + Wasserstoff	28,83	27,99

So dass das oben ausgesprochene Gesetz für alle diese Substanzen richtig ist. Dafs auch hier die gefundenen

1) *Phil. Trans.* 1845 p. 359. *

Werthe nur Maxima, und nicht für alle noch so schwache Ströme gültig sind, ist klar, denn sonst müßte der Strom einer Daniell'schen Kette, deren Platinelektroden in concentrirte Salzsäure tauchen, eine verkehrte Richtung haben; die Maxima treten aber in den betrachteten Fällen schon sehr früh ein. Man muß wohl annehmen, daß die Polarisation dann wirklich der elektromotorischen Kraft des betreffenden Gases gleich ist, wenn die Platten vollständig mit dem entwickelten Gase umgeben sind. Ströme, welche durch einen großen Widerstand schwach sind, erreichen das, wenn man sie lange genug wirken läßt und dabei das Entweichen der Gase verhindert; Ströme, welche durch eine geringe elektromotorische Kraft gering sind, werden es nie erreichen. Z. B. könnte der Strom einer Daniell'schen Kette (von der Kraft 21,22) nur so lange Wasserstoff und Chlor aus Salzsäure zwischen Platinelektroden entwickeln, bis deren Ladung ebenfalls = 21,22 ist, während das Maximum der Polarisation 27,99 seyn müßte, denn wenn die beider Kräfte einander gleich sind, hört jede weitere Wirkung auf. Ich will hiermit nicht etwa aussprechen, daß die Polarisation von der elektromotorischen Kraft der Kette, und nicht von der Intensität des Stromes abhängig sey, vielmehr sinken eben Ströme, welche durch ihre geringe Kraft schwach sind, noch viel weiter durch die Polarisation, solche, welche durch großen Widerstand schwach sind, nur wenig.

Daß bei der Zersetzung der verdünnten Schwefelsäure die Polarisation durch Wasserstoff höher ausfällt, ließe sich wohl noch begreifen; der Unterschied ist nicht zu bedeutend, und könnte wohl einer Verdünnung der Schwefelsäure, welche am negativen Pol entsteht, zugeschrieben werden ¹⁾. Nach den Erscheinungen, welche ich über die Stärke dieser Polarisation bekannt gemacht habe ²⁾, muß

1) Hr. Daniell hat sich nicht bestimmt entscheiden können, ob nur ein Abscheiden der Schwefelsäure am positiven Pole, oder auch ein Abscheiden des Wassers am negativen Pole stattfindet. Diese Ann. Ergänzungsbd. I, 574. *

2) Diese Ann. LXXVIII, 35.

dieselbe im Verhältniß 21:32 zur Kraft der Grove'schen Kette stehend angenommen werden, also in meiner Einheit = 24,4 seyn.

Ich fand sie bei zwei Messungen:

Negative Platinelektrode }
Positive Zinkelektrode } in verdünnter Schwefelsäure.

p = Polarisation Platin - Wasserstoff.

Reihe	r	$\sin \alpha$	R	$E+k-p$	E	k	p
XXXIV.	55	0,8434		77,68	71,23	32,66	26,22
	50	8919	37,0	77,67			
	42	9818	37,3	77,66			
			37,15	77,67			

Negative Platinelektrode in verdünnter Schwefelsäure, Positive Zinkelektrode in concentrirter Zinkvitriollösung.

XXXV.	56	0,8326		78,05	71,09	31,32	24,39
	52	8692	37,8	78,05			
	48	9096	38,0	78,03			
	44	9542	37,6	77,95			
			37,8	78,02			

$p_{(H)}$ im Mittel = 25,30.

Ob der Unterschied der Polarisation durch Wasserstoff in Salzsäure und in verdünnter Schwefelsäure sich aus einem solchen Abscheiden von Wasser völlig erklären läßt, wage ich nicht zu entscheiden, eine Messung dürfte nicht wohl ausführbar seyn. Was aber die Polarisation der positiven Elektrode in verdünnter Schwefelsäure betrifft, so ist dieselbe ungemein viel größer, als nach der elektromotorischen Kraft des Sauerstoffs zu erwarten wäre. Diese ist = 3,42; die Polarisation, wie die durch Wasserstoff, = 24,4. Nach Tabelle I. ist Platin in concentrirter Schwefelsäure gegen Platin in verdünnter Schwefelsäure negativ mit der Kraft 7,60. Die Säure, welche sich an der Elektrode abscheidet, mag, in einer unendlich dünnen Schicht, weit concentrirter seyn, als die zum Versuch angewandte; es wäre also nicht unmöglich, daß die positive Elektrode ihre starke Polarisation der Säureabscheidung verdankt. Ein anderer Gedanke schien mir aber noch näher zu liegen. Schon

Hr. Schönbein ¹⁾ hat bei seinen ersten Mittheilungen über die riechende Substanz, welche sich bei der Elektrolyse des Wassers entwickelt, gezeigt, daß eine Platinplatte in derselben, ähnlich wie in Chlor und Brom, negativ polarisirt wird. Wenn nun das Jod vom Brom, das Brom vom Chlor, und das Chlor vom Ozon aus seinen Verbindungen getrieben wird, so daß Hr. Baumert ²⁾ darauf sogar eine Analyse dieser schwer zu behandelnden Substanz gründete; und wenn ferner das Platin im Brom negativer als im Jod, im Chlor negativer als im Brom wird, so wäre es nicht unwahrscheinlich, daß die Polarisation im Ozon die im Chlor ebenfalls überträfe. Nimmt man die im Vorhergehenden geprüfte Säure als die, die positive Elektrode zunächst umgebende Flüssigkeit an, so würde die Polarisation durch Ozon (da man die durch Sauerstoff nun nicht noch außer derselben rechnen kann) $= 24,4 - 7,6 = 16,8$ seyn müssen. Ich füllte Gasketten einerseits mit verdünnter Schwefelsäure, andererseits mit dieser Säure und elektrolytisch (aber nicht an der Platinplatte der Gaskette selbst) entwickeltem Sauerstoffgase; in einer anderen Versuchsreihe wandte ich statt dieses Sauerstoffes Luft an, durch welche ich lange Zeit hindurch hatte elektrische Funken schlagen lassen; aber in beiden Fällen fand ich die Kraft nur unbedeutend größer, als sie ohne Hinzufügung des Ozons gewesen wäre; sie war aber zu ungleichmäßig, um gemessen zu werden. Ich gebe indess den Gedanken noch nicht auf, in dieser Substanz die Stärke der Polarisation zu suchen; nach Hrn. Baumert's Versuchen dürfte nämlich nicht das Ozon, d. h. das Wasserstoffsuperoxyd, die polarisirende Kraft haben, sondern der allotrope Sauerstoff, der sich ja auch aus trockenem Sauerstoff durch die elektrischen Entladungen bildet. Von diesem gelangt aber nur eine äußerst geringe Spur zur Gaskette, denn er wird theils gleich bei der Entwicklung verbraucht, um

Ozon

1) Diese Ann. L, 619.*

2) Diese Ann. LXXXIX. 38.*

Ozon zu bilden, theils geht er in die gewöhnliche Modification über, da er ja sonst fortfahren müßte Ozon zu bilden. Der allotrope Sauerstoff wirkt also nur im Entstehungsmoment als solcher polarisirend, und darum kann die Polarisation der positiven Elektrode sich in so steiler Curve bis zur Kraft Platin-Sauerstoff verlieren ¹⁾, während die der negativen Elektrode nur den geringen Abfall bis Platin-Wasserstoff, vielleicht nur durch Wiederherstellung des alten Flüssigkeitszustandes, durchzumachen hat.

Dafs ein Strom bei Einschaltung einer Zelle mit verdünnter Schwefelsäure und mit Platinelektroden so sehr schlecht constant wird, hat gewifs ebenfalls in der Ablagerung der concentrirten Schwefelsäure am positiven, und des Wassers am negativen Pole seinen Grund. Wenn diese Flüssigkeiten das Maximum ihrer Concentration (um auch vom Wasser diesen etwas unpassenden Ausdruck zu brauchen) erreicht haben, so wird sich die elektromotorische Kraft der Flüssigkeiten zu den Platten nicht mehr ändern, und deshalb erreicht man bei den Messungen in der That bald das Polarisationsmaximum. Wenn aber der Strom noch weiter wirkt, so verdicken sich die Schichten der Schwefelsäure und des Wassers, und führen einen grofsen Leitungswiderstand ein, der bei der so sehr geringen Leitungsfähigkeit dieser Flüssigkeiten auch dann noch merklich werden kann, wenn noch ausserdem ein grofser Widerstand vorhanden ist. In diesem Sinne darf man wohl aufser von der Polarisation noch von einem Uebergangswiderstande reden, der von der Stromstärke gewissermafsen abhängig ist, aber nicht unbedingt, da er durch schwache Ströme langsam, durch starke schnell herbeigeführt wird.

1) Diese Ann. LXXIX, 105. *

IV. Ueber das specifische Gewicht des Selens; von F. G. Schaffgotsch.

Wie ich gefunden, wird Selen von einer wässrigen Lösung des schweflichtsauren Natrons in beträchtlicher Menge aufgenommen, durch Säuren aber, und zwar schwefelfrei, wieder daraus abgeschieden.

Bei Gelegenheit derartiger Versuche hatte ich das specifische Gewicht des Selens wiederholentlich geprüft und dafür höchst abweichende, von 3,9 bis 4,7 gehende Zahlen erhalten. Der Entdecker des Selens giebt bekanntlich seine Dichtigkeit zu 4,30 bis 4,32 an, welche Zahlen zwischen den beiden obigen liegen. Ich durfte hoffen den Grund so auffallender Abweichungen durch eine genaue Untersuchung ermitteln zu können, und stellte deshalb eine Reihe von mehr als dreißig Versuchen an, durch welche ich den in Rede stehenden Gegenstand aufgeklärt zu haben glaube.

Zwei Punkte waren hiebei von Anfang an in Erwägung zu ziehen; einmal, in zunächst technischer Hinsicht, die unverkennbare Gefahr statt reinen Selens lufthaltiges zu untersuchen, ein Uebelstand, der für das in Stücken angewandte Material aus seiner Zähflüssigkeit, für das gepulverte aus seiner Schwernetzbarkeit erwächst; sodann, in physikalischer Hinsicht, die schon bekannte Erscheinung, daß das Selen ein sehr verschiedenes Ansehen darbietet, jenachdem man es durch schnelle oder langsame Abkühlung aus dem flüssigen Zustande in den festen übergeführt hat, d. h., um das Wesentliche hervorzuheben, je nachdem man es kurze oder lange Zeit in der Nähe des Erstarrungspunktes hat verweilen lassen, daß es nämlich im ersten Falle glasig, mit glänzendem Muschelbruche, im zweiten körnig, mit völlig mattem, unebenen Bruche und, wie ich nach eigener Erfahrung hinzufüge, mit entschiedenen Anzeichen von Krystallisation auftritt. Eine Beziehung dieser beiden Zustände, welche man nicht selten an benachbarten

Stellen eines und desselben Stückes beobachtet, zur Dichtigkeit, in der Weise, daß glasiges Selen leichter als körniges, konnte nach Analogie anderer Substanzen, z. B. des Anderthalb-Schwefelantimons erwartet werden und meine Versuche haben diese Erwartung durchaus bestätigt.

Nach dem Gesagten zerfällt die ganze Arbeit in zwei Haupttheile: 1) in die Untersuchung des glasigen und 2) in die des körnigen Selen. Daran schließt sich 3) eine Anzahl hydrostatischer Wägungen von gemischtem, d. h. theilweise glasigem und theilweise körnigem Selen und 4) noch eine Untersuchung des blutrothen, flockigen Selen, wie es aus der Eingangs erwähnten Lösung durch Chlorschwefelsäure in der Kälte gefällt wird. Es ist kein Grund vorhanden, dieß letztere für verschieden von dem aus selenichter Säure durch schweflichte reducirten zu halten. Der Kürze wegen, nicht um die Vulgär-Nomenclatur der Chemie zu bereichern, soll es *Selenblut* heißen.

I. *Glasiges Selen.* Siehe die Versuche 7, 8, 9, 13; ferner 2, 5, 6, und 10, 16, 17, 26.

Wenn geschmolzenes Selen in der Menge weniger Gramme unter gewöhnlichen Umständen der freiwilligen Erkaltung überlassen wird, so pflegt es durchweg glasig zu erstarren. Beschleunigte Abkühlung durch Eintauchen in Quecksilber von gewöhnlicher Temperatur ist ein sicheres Mittel, den glasigen Zustand hervorzurufen. Zehn Gramm Selen, bei anfangender Glühhitze in einem Glasrohr geschmolzen und in diesem noch flüssig, in einem 14° R. warmen Bade von 14 Kilo. Quecksilber herumbewegt, erkalten in zwei bis drei Minuten. Die von mir für das spec. Gewicht des glasigen Selen erhaltenen Zahlen können in drei Gruppen gebracht werden, jenachdem sie sich auf erwiesenes lufthaltiges, oder auf eines luftgehaltes verdächtiges, oder endlich auf unverdächtiges Selen beziehen. Die erste Gruppe umfaßt Versuche mit Selenstücken, die sich nachträglich als blasig auswiesen, sowie mit einem Selenpulver, welches selbst durch anhaltendes Kochen mit Wasser nicht luftfrei erhalten werden konnte. Die gefundenen Zahlen,

alle nothwendig falsch, weil viel zu niedrig, schwanken in ziemlich engen Gränzen um 3,9. Dafs ich sie überhaupt mittheile, findet hoffentlich seine Rechtfertigung in dem Bestreben, eine recht vollständige Darstellung zu geben und Jenen, die meine Versuche wiederholen oder gleichartige anstellen werden, die Arbeit zu erleichtern.

In die zweite Gruppe gehören die Versuche mit Selenstücken, in denen ihrer Behandlung nach nur wenig Luft zu vermuthen war, die aber allerdings hinterher auf ihren Luftgehalt nicht untersucht wurden. Die Zahlen gehen von 4,259 bis 4,269 (bei 16° R.) und haben einigen relativen Werth, in sofern sie eine untere Gränze für das spec. Gewicht darstellen.

Die Versuche der dritten Gruppe endlich betreffen theils eine blasenfreie Selenstange, theils luftfreies Pulver, zu dessen Gewinnung mich zwei Wege führten, einmal die beharrliche Bearbeitung des feingeriebenen, unter Wasser gebrachten Selen mittelst der Luftpumpe, sodann die Anwendung des Alkohols statt des Wassers, welche die Luftpumpe ganz entbehrlich macht und, sobald Dichtigkeit und Temperatur des Alkohols sorgfältig bestimmt werden, genaue und übereinstimmende Resultate liefert. Die Zahlen dieser Gruppe schwanken von 4,276 bis 4,286. Das Mittel ist 4,282 (bei 16° R.).

II. Körniges Selen. S. diese Vers. 11, 12, 18, 19, 22, 28, 30, 31, 32.

Die Aufgabe, flüssiges Selen langsam und gleichmäfsig erkalten zu lassen, konnte ich anfangs durch kleine Oel- und Sandbäder nur unvollständig lösen und schwanken die so für das spec. Gewicht des körnigen Selen in Stücken und in Pulverform gefundenen Zahlen zwischen 4,73 und 4,77. Später erhielt ich ein noch schwereres, höchst feinkörniges und stellenweise selbst bei schwacher Vergrößerung die deutlichste Glaskopfstruktur zeigendes Selen durch folgendes Verfahren. Acht bis zwölf Gramm Selen, in einem Glasrohr befindlich, wurden mit einer Masse von 8 bis 9 Kilo. Sand umgeben, darin bis 200° R. erhitzt, bei dieser

Temperatur eine Zeit lang erhalten und dann der freiwilligen Erkaltung überlassen. Letztere betrug zu Anfang, wo sie am raschesten verlief, $0^{\circ},4\text{R.}$ in der Minute. Das so behandelte Selen wurde nur als Pulver und stets unter Alkohol zum Versuch genommen. Vier verschiedene Mengen gaben von 4,796 bis 4,805 gehende Zahlen. Das Mittel ist 4,801 und liegt 12,1 Proc. über 4,282. Zur Vergleichung wurde auch Schwefel einem ganz ähnlichen Verfahren unterworfen und sein spec. Gewicht 2,06 gefunden.

III. *Gemengtes Selen.* S. die Vers. 1, 3, 4, und 23, 24, 25.

Die hierher gehörenden Zahlen ergaben sich theils aus gemeinschaftlichen Wägungen von einzeln erkennbarem glasigen und körnigen Selen, theils aus den viel wichtigeren Wägungen solchen ursprünglich ganz glasigen Selens, das, noch feucht von vorausgegangenen hydrostatischen Versuchen, behufs des Trocknens einer ziemlich hohen, übrigens nicht gemessenen Temperatur ausgesetzt worden und so zum Theil in den körnigen Zustand übergegangen war. Die Zahlen, von denen man der Natur der Sache nach keine andere Uebereinstimmung erwarten kann, als dafs sie sämmtlich zwischen 4,26 und 4,80 liegen müssen, schwanken von 4,39 bis 4,53.

IV. *Selenblut.* S. die Vers. 14, 15, 20, 21, 27, 29

Es erscheint unter dem Mikroskop in Form schwammiger, ganz unkrystallinischer, undurchsichtiger Lappen und ist in Folge dieser Gestaltung sehr voluminös, in der Art etwa, wie ein Haufen gerollter und zerknitterter Stanniolblättchen sehr voluminös seyn müfste im Vergleich zu einem ebenso schweren soliden Zinnblock. Eine Erwärmung des umgebenden Wassers auf 40°R. genügt, das Selenblut grauschwarz zu färben, wobei es rasch auf ungefähr ein Zehnthel seines scheinbaren Umfanges zusammenschrumpft. Um zu entscheiden, ob sein specifisches Gewicht es dem glasigen oder dem körnigen Selen an die Seite stellt, habe ich möglichst grofse Mengen sowohl des rothen, als des geschwärzten Niederschlags von verschiedener Bereitung in

verhältnißmäßig geräumigen Gefäßen unter Wasser gewogen und so, abgesehen von drei mangelhaften Bestimmungen, für das ungeschwärzte Selenblut 4,245 bis 4,275, im Mittel 4,259, für das geschwärzte 4,250 und 4,277, im Mittel 4,269 (bei 16° R.) gefunden, sämmtlich Zahlen, die unter sich und mit der Dichtigkeit des glasigen Selenes soweit übereinstimmen, als ich es bei der Schwierigkeit dieser Untersuchung nur erwarten konnte.

Es mag nun hier die umständliche Beschreibung aller zur Ermittlung des spec. Gewichts des Selenes angestellten Versuche Platz finden und zwar nach ihrer zeitlichen Reihenfolge. Ich bemerke, daß alle Temperaturen in Réaumur'schen Graden angegeben und die Umrechnungen der Wasser- und Alkoholvolume von einer Temperatur auf die andere nach den Angaben Kopp's (s. d. Ann. LXXII.) geschehen sind. Unter s ist das specifische Gewicht bei der Temperatur des Versuchs, unter S das für 16° berichtigte zu verstehen. Alle unbenannten Gewichtszahlen bedeuten Gramme.

1. *Versuch.* Ein Selenstück, auf der Bruchfläche halb glasig, halb körnig, wiegt in der Luft 11,9083 und, auf einem mittelst eines Messingbügels und Frauenhaares aufgehängten Uhrglase, in Wasser von 12° gesenkt 9,2403. Gewichtsverlust: 2,6680; also $s = 4,4634$ und $S = 4,4673$.

2. *Versuch.* Eine Selenstange von durchweg muschelartigem Bruch und rothbraunem Strich wiegt in der Luft 6,8563, im Wasser von 13° auf dem Uhrglas 5,2490. Gewichtsverlust: 1,6073; also $s = 4,2657$ und $S = 4,2686$.

3. *Versuch.* Das Stück des ersten und die Stange des zweiten Versuchs, zusammen 18,7646 schwer, wiegen, mit einander auf dem Uhrglas in Wasser von 13° gesenkt, 14,4905. Gewichtsverlust: 4,2741; also $s = 4,3903$ und $S = 4,3933$. Diese Zahl wird durch Rechnung folgendermaßen bestätigt. Für die Stange ist gefunden $s = 4,2657$, für das Stück, auf 13° umgerechnet, $s = 4,4644$; hieraus ergibt sich, da auch die absoluten Gewichte beider bekannt sind, nach einer bekannten Formel (s. d. Ann. LXXI,

p. 129.) für Stück und Stange vereint $s = 4,3897$ und $S = 4,3927$ in sehr naher Uebereinstimmung mit dem Versuch.

4. *Versuch.* Das Selenstück des ersten Versuchs wird im Achatmörser gepulvert, durch ein Drahtnetz gesiebt, in einem tarirten Fläschchen mit Wasser angerührt und mittelst der Pumpe soweit von Luft befreit, daß der im Hals der Flasche stehende Wasserspiegel beim plötzlichen Zulassen von atm. Luft unbewegt bleibt (s. d. Ann. LXVIII, p. 153.). Der Inhalt, der bei $13\frac{1}{2}^{\circ}$ geschlossenen Flasche, Selen und Wasser, wiegt 20,4348. Durch einen Glasheber, dessen kurzer Schenkel kapillar ausgezogen ist, vom überstehenden Wasser befreit und im luftleeren Raum neben Schwefelsäure getrocknet, wiegt das Selen nach 24 Stunden unveränderlich 11,2620. Die Flasche faßt nach einem besonderen Versuch bei $15\frac{1}{2}^{\circ}$ 11,657, also bei $13\frac{1}{2}^{\circ}$ 11,6624 Wasser. Hieraus berechnet sich das spec. Gewicht des Pulvers $s = (11,2620 + 11,6624 - 20,4348) : 11,2620 = 4,5236$ und $S = 4,5262$.

5. *Versuch.* Das Selenpulver des vorigen Versuchs wird in einem in Luft und Wasser tarirten fingerhutförmigen Platingefäß (s. H. Rose's Handb. d. an. Ch. II, p. 1024) zusammengeschmolzen, durch wiederholtes Klopfen die Entwicklung eingeschlossener Luft befördert und die Oberfläche abgeschäumt. Freiwillig erkaltet wiegt das Selen in der Luft 9,2550 und 6 Stunden später in Wasser von $14\frac{1}{2}^{\circ}$ 7,0737. Gewichtsverlust 2,1813; also $s = 4,2429$ und $S = 4,2444$. Vierundzwanzig Stunden nach dem Erkalten wiegt dasselbe Selen in Wasser von $15\frac{1}{2}^{\circ}$ 7,0760. Siebenundvierzig Stunden nach dem Erkalten ist das Gewicht in Wasser von 15° 7,0793. Anhängende Luftblasen sind nicht vorhanden. Nach 70 Stunden wiegt das Selen in Wasser von $14\frac{1}{2}^{\circ}$ 7,0810. Gewichtsverlust: 2,1740; $s = 4,2571$; $S = 4,2586$. Nun findet im Wasser keine weitere Gewichtszunahme statt.

6. *Versuch.* Das Selen des letzten Versuchs wird in seinem Behälter geschmolzen und in Wasser von $14\frac{1}{2}^{\circ}$ gegossen. Die erstarrte zusammenhängende Masse zeigt beim

Zerschlagen überall muscheligen Bruch und wiegt, in einem offenen 15 Ccm. haltenden Platintiegel auf das Uhrglas des ersten Versuchs gesetzt, unter Wasser von $14\frac{3}{4}^{\circ}$ dreißig Minuten nach dem Erkalten 7,0565. Erst im Luftbade, dann in einer Trockenflasche und über Nacht im luftleeren Raum neben Schwefelsäure getrocknet, wiegt es in der Luft unveränderlich 9,2207. Gewichtsverlust: 2,1642; also $s = 4,2606$ und $S = 4,2618$.

7. Versuch. Das Material des letzten Versuchs wird im Platintiegel geschmolzen und in Wasser von $14\frac{1}{2}^{\circ}$ getropft, wo es zu 42 gestielten Kugeln erstarrt. Die Stiele werden abgebrochen und die Kugeln auf dem Uhrglas in Luft 4,0200, in Wasser von 14° 2,9880 schwer gefunden. Gewichtsverlust: 1,0320; mithin $s = 3,8954$ und $S = 3,8972$.

8. Versuch. Von den Kugeln des vorigen Versuchs mögen 21 mit *A*, die übrigen 21 mit *B* bezeichnet werden, von den Kugeln *B* aber wiederum 11 mit *B, a* und die übrigen 10 mit *B, b*. Die Kugeln *A* wiegen auf dem Uhrglas in Luft 1,8880, in Wasser von 14° 1,4060. Gewichtsverlust: 0,4820; folglich $s = 3,9170$ und $S = 3,9188$. Für *B* findet man durch Rechnung nach einer bekannten Formel $S = 3,8782$.

9. Versuch. Die Kugeln *B, a*, ebenso wie früher *A* gewogen, sind in der Luft 1,1095, in Wasser von 14° 0,8238 schwer. Gewichtsverlust: 0,2857; $s = 3,8834$; $S = 3,8852$. Hieraus berechnet sich endlich für die Kugeln *B, b* $S = 3,8705$, so daß diese letzteren von allen die leichtesten sind und zumeist den Verdacht innerer Hohlräume erwecken. Zerschlagen erscheinen in der That alle zehn bei 40facher Linearvergrößerung voll von Blasen, acht davon schon für das bloße Auge. Die übrigen 32 Kugeln sind gleichfalls von Blasenräumen durchzogen, in denen übrigens nur Luft und durchaus kein Wasser zu finden ist. Man bemerkt, daß der Luftgehalt unter den verschiedenen erstarrten Tropfen sich ziemlich gleichmäßig vertheilt. Er beträgt in Volumen Procenten $\sigma:100(\sigma = 3,897)$, wenn σ das spec. Gew.

des glasigen Sells bei 16° bedeutet oder 9 Proc., wenn $\sigma = 4,282$.

10. *Versuch.* Die Selltropfen der drei letzten Versuche werden im Achatmörser gepulvert, mit Wasser angerieben und während dreier Tage durch die Pumpe von Luft befreit. Nach Art des sechsten Versuchs unter Wasser von 14° gewogen, hat das Pulver ein Gewicht von 2,3535. Das Gewicht in der Luft ist nach vollständiger Austrocknung durch Wasserbad und Trockenflasche 3,0750. Gewichtsverlust: 0,7195; also $s = 4,2738$ und $S = 4,2758$.

11. *Versuch.* Ungefähr 9 Gramm Selen in Pulver und Bruchstücken, sämmtlich von dem Stück des ersten Versuchs herrührend, werden in ein Glasrohr und mit diesem in eine 300 Gramm schwere, durch eine Weingeistlampe erhitzte Oelmasse gebracht. Bei einer Temperatur von 130° bis 150° findet noch kein Zusammenschmelzen statt, wohl aber sogleich in der Flamme der Lampe. Das flüssige Selen wird nun in und mit dem 150° warmen Oelbade erkalten gelassen. Der erstarrte blasige Klumpen wiegt in Luft 9,0118, in Wasser von $14\frac{1}{2}^{\circ}$ nach Art des sechsten Versuchs gewogen 6,9505, woraus sich wegen unterschiedenen Luftgehalts ein zu niedriges spec. Gewicht ergeben muß. Es ist $s = 4,3719$. Nach Entfernung der Luft durch die Pumpe wiegt der Klumpen in Wasser von 14° zunächst 7,0495, sieben Minuten später 7,0675, zwei Stunden nach diesem 7,0920, zwei Tage später 7,1168 bei $14^{\circ},3$, worauf keine weitere Zunahme stattfindet. Der Gewichtsverlust beträgt hienach 1,9050, so daß $s = 4,7306$ und $S = 4,7325$. Aus dem Wasser genommen und oberflächlich abgetrocknet wiegt der Klumpen jetzt 9,1515, enthält also 0,1397 Wasser in seinen Höhlungen. Diesem Wasser entsprechen an Volumen 0,6608 Selen, woraus sich das spec. Gewicht des von Wasser nicht durchzogenen Klumpens bei $14^{\circ},3$ zu 4,408 berechnet, d. h. etwa $\frac{2}{3}$ Proc. höher, als es bei $14^{\circ},5$ gefunden worden. Die Uebereinstimmung muß in Anbetracht der Unmöglichkeit, die Außenseite ohne

Wasserverlust aus dem Innern abzutrocknen, genügend erscheinen.

12. *Versuch.* Der Klumpen des vorigen Versuchs wird zerschlagen und zeigt sich voll Höhlungen bei mattem erdigen Bruch; er hat grauschwarzen Strich, ist nicht spröde und läßt sich schwer pulvern. Mit Wasser angerieben, von Luft durch die Pumpe gereinigt, wiegt das Pulver in der Vorrichtung des sechsten Versuchs unter Wasser von $14\frac{1}{4}^{\circ}$ 6,6508; im Wasserbade, dann durch Schwefelsäure getrocknet wiegt es in der Luft unveränderlich 8,4330. Gewichtsverlust: 1,7822; also $s = 4,7318$ und $S = 4,7337$. Von diesem Selen werden, um seine Reinheit zu prüfen, 0,5038 einer bis zur starken Rothgluth ansteigenden Temperaturerhöhung ausgesetzt. Der rothgelbe Rückstand wiegt 0,0005, d. i. $\frac{1}{10}$ Proc. Ferner werden 0,5025 desselben Selen mittelst Salpetersäure im Wasserbade oxydirt, wozu ungefähr $8\frac{1}{2}$ Stunden erforderlich sind, und in der etwas verdünnten Lösung durch salpetersauren Baryt keine Schwefelsäure entdeckt.

13. *Versuch.* Die Selenstange des zweiten Versuchs wird gepulvert, mit Wasser angerieben, dann drei Viertelstunden lang mit Wasser gekocht. Das Pulver wiegt, dem Anschein nach noch lufthaltig, im Apparat des fünften Versuchs unter Wasser von 15° 4,4720, und nach anhaltendem Trocknen in der Luft 6,0005. Gewichtsverlust: 1,5285; also $s = 3,9257$ und $S = 3,9267$. Wenn $\sigma = 4,282$, so umschloß dieses ausgekochte Pulver noch 8,3 Volumen-Procente Luft.

14. *Versuch.* Eine wäßrige Auflösung von krystallisirtem neutralem schweflichtsaurem Natron, das 10,9 Proc. wasserfreies schwefelsaures Natron und 48,9 Proc. Wasser enthält, wird 13 Stunden mit ungefähr $6\frac{1}{2}$ Gramm Selen, welches von der Stange des zweiten Versuchs herrührt, gekocht und bei 13° mit Chlorwasserstoffsäure übersättigt. Das gefällte Selenblut wird auf einem Filter mit kaltem Wasser vollständig ausgewaschen und über Schwefelsäure getrocknet, wobei es eine braunrothe Färbung annimmt.

Die Ausbeute beträgt 4,55 Gramm, welche mit Wasser verrieben unter die Glocke der Luftpumpe gebracht werden. Als das Aufschäumen nachgelassen, wird der größte Theil des nassen Selenbluts in einen Platintiegel gefüllt und nach Art des sechsten Versuchs unter Wasser von $17\frac{1}{2}^{\circ}$ gewogen. Hier wiegt es 3,215 und über Nacht neben Schwefelsäure in den luftleeren Raum gebracht, scheinbar trocken zunächst 5,8500, später aber 4,8500 und zuletzt unveränderlich 4,4340. Gewichtsverlust: 1,2190; $s = 3,6374$; $S = 3,6358$.

15. *Versuch.* Der vierzehnte Versuch, mit demselben Selen genau wiederholt, giebt für das Gewicht in Wasser von $17\frac{1}{2}^{\circ}$ 3,1095 und für das Gewicht in Luft 4,3325. Gewichtsverlust: 1,2230; $s = 3,5425$; $S = 3,5409$. Der Mangel an Uebereinstimmung zwischen den beiden letzten Versuchen zeigt, daß diese Untersuchungsmethode kein richtiges Ergebniss liefert und begründet die Vermuthung, daß sich Selenblut, wenn es einmal zusammengetrocknet war, nicht mehr gleichmäÙig mit Wasser benetzen läßt. Ein Theil der Substanz wird durch Salpetersäure oxydirt und die verdünnte Auflösung mittelst Chlorbaryum frei von Schwefelsäure gefunden; ein anderer Theil, an Gewicht 1,1455, wird vorsichtig geschmolzen und wiegt jetzt 1,1450, so daß der Verlust nur 0,044 Proc. ausmacht.

16. *Versuch.* Das Material des 14ten und 15ten Versuchs wird mit Hintansetzung der VorsichtsmaÙregeln des fünften in einem Glasrohr zusammengeschmolzen und in Quecksilber gekühlt. Der erstarrte Kuchen wird ohne Verunreinigung durch Glassplitter herausgeschlagen und in elf Stücke zertrümmert, welche in der Luft 3,4580, im Fingerhut unter Wasser von $17\frac{1}{2}^{\circ}$ aber nach Anwendung der Luftpumpe 2,6295 wiegen. Gewichtsverlust: 0,8285; also $s = 4,1740$. Um diese Zahl zu berichtigen, pulvere ich das Selen, reibe es mit Wasser an und entferne die Luft mit der Pumpe. Im Fingerhut unter Wasser von $17\frac{1}{2}^{\circ}$ wiegt das Pulver 1,6965 und durch Wärme getrocknet in der Luft 2,2125. Gewichtsverlust: 0,5160; folglich $s = 4,2878$ und $S = 4,2859$.

17. *Versuch.* Eine durchaus glasige Selenstange wiegt in der Luft 5,1783, im Fingerhut unter Wasser von 18° , 3 aber 3,9698. Gewichtsverlust: 1,2085; also $s = 4,2849$ und $S = 4,2822$.

18. *Versuch.* Dasjenige Selenpulver, dessen größter Theil schon zum zwölften Versuche gedient hat, wird im Oelbade des elften eine Stunde lang bei 145° erhalten, ohne zu schmelzen. Das weitere Verfahren ist genau das des letztgedachten Versuchs. Die höchste Temperatur des Oelbades ist 147° und sinkt in fünfunddreißig Minuten auf 122° . Vier Stunden zwanzig Minuten darauf ist sie 67° , 1 St. 35 Min. später 55° , dann nach je 30 Min. 46° und 26° , endlich noch eine Stunde später 21° . Zwölf Stunden nach diesem wird der Klumpen aus dem Glasrohr genommen. In drei Stücke zerschlagen, wiegt er in der Luft 7,5805 und im Fingerhut unter Wasser von $19\frac{1}{2}^{\circ}$ 5,9935. Gewichtsverlust: 1,5870; mithin $s = 4,7766$ und $S = 4,7718$.

19. *Versuch.* Das Selen des vorigen Versuchs wird gepulvert und ganz wie im zwölften behandelt. Es wiegt im Fingerhut unter Wasser von $19\frac{1}{2}^{\circ}$ 5,6335 und getrocknet in der Luft 7,1245. Gewichtsverlust: 1,4910; also $s = 4,7783$ und $S = 4,7735$.

20. *Versuch.* Eine Lösung von 60 Grm. des schon erwähnten Natronsulfids wird 11 Stunden lang mit 5,5 Selen gekocht, — mit dem ungelösten Rest des 14ten Versuchs und dem Material des 15ten —, aus der filtrirten Flüssigkeit bei $19\frac{1}{2}^{\circ}$ das Selen durch Salzsäure gefällt, dann im Becherglase durch Dekantiren mit der Vorsicht, daß es stets unter Wasser bleibt, kalt gewaschen und zuletzt noch durch die Pumpe von der doch vielleicht beigemengten Luft zu befreien gesucht. Ein Theil davon wiegt, in die Vorrichtung des sechsten Versuchs gebracht, bei 17° unter Wasser 1,4955, völlig getrocknet in der Luft 1,9545. Gewichtsverlust: 0,4590; folglich $s = 4,2582$ und $S = 4,2571$.

21. *Versuch.* Mit dem noch übrigen Selenblut der letzten Darstellung wird ein 27 Ccm. haltender Porcellantiegel gefüllt und nach Art des vorigen Versuchs in Was-

ser von $17\frac{1}{4}^{\circ}$ gesenkt. Das Gewicht des Selen ist im Wasser 2,1725, nach völligem Austrocknen in der Luft 3,2340. Gewichtsverlust: 0,7615; $s=4,2469$, $S=4,2454$.

22. Versuch. Die Materialien des 19ten und 20sten Versuchs werden in einem kleinen 280 Gramm schweren Sandbade zusammengeschmolzen, welches, von 220° an langsam erkalten gelassen, nach 9 Stunden 100° , nach 21 St. 90° , nach 22 St. 75° , nach 23 St. 60° hat. Der auf der Oberfläche schön röthliche Klumpen wird in 8 Stücke zerschlagen, die auf dem Bruch bei 80facher Vergrößerung krystallinisch-fasrig erscheinen. Sie wiegen in der Luft 7,6715 und nach gehöriger Bearbeitung mit der Pumpe in der Vorrichtung des fünften Versuchs unter Wasser von $14\frac{1}{4}^{\circ}$ 6,0620, endlich im Luftbade getrocknet 5,6705. Bei Zugrundelegung der letzten Zahl ist der Gewichtsverlust 1,6085; also $s=4,7687$ und $S=4,7704$. In diesem Versuch war ich bemüht, die langsame Abkühlung mit einer schwimmenden Weingeistlampe zu bewirken, die sich durch allmähliges Abfließen des sie tragenden Wassers beständig senkte.

23. Versuch. Das Selenblut des 21sten Versuchs, das sich beim Trocknen zuerst in einen schwarzgrauen zerreiblichen Kuchen, dann bei andauernder starker Erhitzung in ein halbgeschmolzenes unregelmäßiges Klümpchen verwandelt hat, wiegt, nachdem etwas davon abgebröckelt ist, in der Luft 3,2280. Hierauf in Wasser von $14\frac{1}{4}^{\circ}$ gebracht und später durch die Pumpe von Luft befreit, wiegt es im Apparat des gedachten Versuchs anfangs 2,1450, sodann 2,5010, endlich ohne weitere Zunahme 2,5045. Gewichtsverlust: 0,7235; also $s=4,4616$ und $S=4,4632$.

24. Versuch. Das Klümpchen des 23sten Versuchs in unzählige Stücke zerklopft, in Wasser gebracht und ganz wie vorhin behandelt, wiegt jetzt in Wasser von 14° 2,7470, sodann im Luftbade getrocknet 3,1855. Gewichtsverlust: 0,7115; also $s=4,4772$ und $S=4,4793$.

25. Versuch. Die Selenstange des 17ten Versuchs wird zerrieben und ihr Pulver mit Weingeist von 95 Proc. Tr.

übergossen, der es sogleich vollständig benetzt. Durch Hinwegwaschen des Weingeistes eine durchgängige Benetzung des Pulvers mit Wasser ohne Hülfe der Luftpumpe herbeizuführen, ist ganz unmöglich, indem der Luftgehalt des Wassers vom Weingeist ausgetrieben wird und in Gestalt zahlloser Bläschen zwischen den Pulvertheilchen hängen bleibt. Das Selen wird nunmehr, um es von Wasser und Alkohol gänzlich zu befreien, einer anhaltenden starken Erwärmung ausgesetzt, sodann 3,8425 davon in der Maafsflasche des vierten Versuchs abgewogen. Das Gewicht des Gesamttinhaltes der mit Alkohol bei $13\frac{1}{2}^{\circ}$ aufgefüllten Flasche beträgt 12,4815. Ein besonderer Versuch lehrt, dafs dieselbe Flasche von demselben Alkohol bei $16\frac{1}{2}^{\circ}$ 9,2790 fafst oder 9,2853 bei 16° oder 9,3170 bei $13\frac{1}{2}^{\circ}$. Ausserdem ist, wie beim vierten Versuch erwähnt wurde, ermittelt, dafs bei $15\frac{1}{2}^{\circ}$ in demselben Gefäfs 11,6570 Wasser Platz haben oder 11,6556 bei 16° oder 11,6624 bei $13\frac{1}{2}^{\circ}$. Aus diesen Zahlen läfst sich nun das spec. Gewicht des angewandten Alkohols und das spec. Gewicht des in Rede stehenden Selens finden. Für den angewandten Alkohol ist zunächst $S = 0,79664$ und diese Zahl kommt allerdings nach Meifsner's Tabelle bei 16° nicht dem absoluten Alkohol, sondern dem 98 procentigen Weingeist zu; gleichwohl darf der Ausdehnungscoëfficient des absoluten Alkohols ohne merklichen Fehler auf den Alkohol meiner Versuche übertragen werden. Auf 0° umgerechnet, wird das spec. Gewicht des letzteren 0,8122, während für reinen Alkohol von dieser Temperatur Kopp 0,8095 fand, Pierre 0,8151 und Meifsner nur 0,8066. Für das Gewicht des im gegenwärtigen Versuch durch das Selenpulver verdrängten Alkohols findet man $0,6780 = 3,8425 + 9,3170 - 12,4815$ und hieraus $s = 0,6780 : 11,6624 : 3,8425 \cdot 9,3170 = 4,5276$ und $S = 4,5302$.

26. *Versuch.* Die Materialien des 22sten und 24sten Versuchs werden in einem Glasrohr zusammengeschmolzen und in Quecksilber gekühlt, der erstarrte Klumpen gepulvert und mit demselben genau nach Art des vorigen Ver-

suchs verfahren. Das Selen wiegt 9,4225, der zur Auffüllung nöthige Alkohol nach zwei Bestimmungen 7,5525 bei 14° und 7,5435 bei 15° oder auf 16° berechnet 7,5323 und 7,5331, im Mittel 7,5328. Aus dem Vorhergehenden ergibt sich: $S = (9,2853 - 7,5328) 11,6556 : 9,4225 = 9,2853 = 4,2832$.

27. Versuch. Vier Gramm vom Pulver der im 17ten Versuch erwähnten Stange werden von einer kochenden Lösung von 45 Grm. Natronsulfid binnen zehn Stunden größten Theils aufgenommen, aus der filtrirten Flüssigkeit bei 13° durch Salzsäure gefällt und durch Dekantiren kalt gewaschen, ohne, wie beim 20sten Versuch, den Gebrauch der Luftpumpe darauf folgen zu lassen. Ein Theil des Selenbluts, in einem nach Art des Platinfingerhuts aufgehängten 42 Ccm. fassenden Porzellantiegel unter Wasser von 15° gewogen, ist im rothen Zustande 0,7623, im durch Wärme geschwärzten aber nach Anwendung der Pumpe 0,7673 schwer, welches Gewicht durch fortgesetztes Pumpen nicht erhöht wird. Sorgfältig getrocknet wiegt der geschwärzte Kuchen in der Luft unveränderlich 1,0015.

Bei dem rothen, nicht von Luft befreiten Selen ist der Gewichtsverlust 0,2392; also $s = 4,1869$; $S = 4,1897$; beim schwarzen luftfreien dagegen haben wir den Gewichtsverlust 0,2342, also $s = 4,2763$ und $S = 4,2774$.

Vorversuch zum 28. Versuch. Die Kapelle eines Windofens wird mit 7,6 Kilo. Sand gefüllt und durch Kohlenfeuer erhitzt. Sobald die Temperatur 206° erreicht hat, wird ein Glasrohr mit Schwefelblumen eingebracht und das Heizen eingestellt. Nach 17,5 Min. ist der Thermometerstand 200°, 38,5 Min. nach diesem 184°, dann nach je 30 Min. 172° — 160°,5 und 150°, endlich nach weiteren 150 Min. 101°. Die nach dem Erkalten aus dem Glase herausgeschlagene Schwefelstange ist bräunlich wie Geigenharz und schillert seidenartig auf der Oberfläche. Sie wird in 15 Stücke zerbrochen, welche in der Luft 5,3235 und in Wasser von 13° 2,7408 wiegen. Gewichtsverlust: 2,5827; $s = 2,0612$; $S = 2,0626$. Marchand und Scheerer fanden das spec.

Gewicht des gediegenen Schwefels 2,062 bis 2,070 (bei 14° R.?).

28. *Versuch.* Die Kapelle wird mit 8,5 Kilo. Sand gefüllt und wie im Vorversuch erhitzt. Eine Stunde nach dem Anheizen ist die Wärme des Sandes 60°, zwei Stunden später 201°. Eine Stunde darauf wird zu heizen aufgehört. Im Sande steckt ein Glasrohr mit dem Selenpulver des 26sten Versuchs, das völlig zusammenschmilzt. Drei Stunden nach der letzten Heizung ist die Wärme der Kapelle noch 186°, dann von halber zu halber Stunde 175°,5 — 163° — 151°,4 — 140°,2 — 128,8 — 118°,2 — 108°, endlich nach weiteren 2½ Stunden 61° und 11 Stunden darauf 15°,5 oder 2° über der Lufttemperatur. Das Selen wird gepulvert und 7,9840 davon in der Maafsflasche abgewogen. Der Inhalt der mit dem Alkohol der früheren Versuche aufgefüllten Flasche ist, zweimal bestimmt, 15,9685 bei 14° und 15,9750 bei 13°, also 15,97175 bei 13½°. Bei dieser Temperatur gehen aber, wie schon erwähnt, in denselben Raum 11,6624 Wasser und 9,3170 Alkohol. Daraus berechnet sich $s = (9,3170 + 7,9840 - 15,97175)$ 11,6624 : 7,9840 . 9,3170 = 4,7985 und $S = 4,8013$. Von dem Selenpulver werden 4,8610 Alkohol klar abgegossen und im Wasserbade erwärmt; es bleiben als Rückstand 0,00075 eines weifslichen zähen Stoffs, d. h. 0,0154 Proc.

29. *Versuch.* Der Rest des unter Wasser aufbewahrten Selenbluts von der letzten Bereitung wird während dreier Tage mit der Luftpumpe bearbeitet, dann nach Art des 27sten Versuchs in einem 67 Ccm. haltenden Porcellantiegel unter Wasser von 12½° gewogen. Hier wiegt es im rothen Zustand 1,3985, im geschwärzten, nach abermaliger Anwendung der Pumpe, 1,3960, endlich wohl getrocknet, in der Luft 1,3260. Der Gewichtsverlust ist bezüglich 0,4275 und 0,4300, mithin für das rothe Selen $s = 4,2713$ und $S = 4,2746$, für das schwarze $s = 4,2465$ und $S = 4,2498$.

30. *Versuch.* Ganz ähnlich wie im 28sten Versuche wird eine Sandmasse von 9,2 Kilo. erhitzt, in welcher sich

sich drei Glasrohre, jedes mit ungefähr 12,6 Grm. einer Mischung von glasigem und körnigem Selen gefüllt, befinden. Eine Stunde nach dem Anheizen ist die Temperatur der Kapelle von 12° auf 60° gestiegen, je 30 Min. später auf 93° und 139° , dann nach je 15 Min. auf 156° — 169° — 180° — 188° — 194° — 200° , 45 Min. später auf 208° , endlich noch fünf Viertelstunden später auf 212° . Nun wird der Ofen geschlossen und die freiwillige Erkaltung abgewartet. Nach Verlauf von 55 Min. beträgt die Wärme des Sandes noch 211° , 4 Stunden 5 Min. darauf 126° , nach weiteren 5 Stunden 7 Min. 39° und endlich nach ferneren 4 Stunden 23 Min. 21° . Aus den völlig erkalteten Rohren werden die Selenklumpen herausgenommen und zerschlagen. Der erste derselben zeigt hie und da im Innern schon unter einer gewöhnlichen Lupe, besonders deutlich aber bei 40facher Vergrößerung, eine ausgezeichnete Glaskopfstruktur. Er wird zerrieben und 11,9863 des Pulvers in der Maafsf Flasche abgewogen. Der Inhalt der mit Alkohol aufgefüllten Flasche wiegt 19,2975 bei $14\frac{1}{2}^{\circ}$, wovon 7,3112 auf den Alkohol kommen. Diese Menge hat gleiches Volumen mit 7,2966 Alkohol von 16° . Wird das letztere Gewicht mit p und das beim 25. Versuch angeführte spec. Gewicht des Alkohols von 16° mit d bezeichnet, so ergibt sich für das Pulver des ersten Klumpens $S = (9,2853 - p) : 11,9863$ $d = 4,8015$.

31. Versuch. Der zweite Selenklumpen hat dieselbe Struktur als der erste, und das spec. Gewicht seines Pulvers wird auf dieselbe Weise bestimmt. Das in die Flasche gebrachte Selen wiegt 12,4965, der darüber stehende Alkohol bei 15° 7,2230 oder auf 16° berechnet 7,2134 = p . Hiernach ist $S = (9,2853 - p) : 12,4965$ $d = 4,8048$. Ein Theil des gebrauchten Alkohols wird auf Glas verdunstet und bei 120facher Vergrößerung keine Spur von zurückbleibendem Selen gefunden.

32. Versuch. Der dritte Klumpen bietet unter dem Mikroskop keine so deutliche Struktur dar, als die beiden vorhergehenden. Sein Pulver wird auf die bekannte Art un-

tersucht. Der Inhalt der Flasche an Selen wird zu 12,3543, an überstehendem Alkohol bei $16\frac{1}{2}^{\circ}$ zweimal übereinstimmend zu 7,2282 gefunden. Das entsprechende p ist 7,2330 und $S = (9,2853 - p) : 12,3543 \quad d = 4,7955$.

Das Hauptergebniss der so eben beschriebenen Versuche läßt sich in Folgendem zusammenfassen.

a) Das Selen hat zwei verschiedene specifische Gewichte, 4,282 und 4,801 (bei 16° R.). Das kleinere gehört einem amorphen, glasigen, das gröfsere einem krystallinisch-körnigen Zustande an, und beide Zustände lassen sich nach Willkühr in einander umwandeln.

b) Das blutrothe; flockige, kaltgefällte Selen hat die Dichtigkeit des amorphen, mag es nun durch Wärme sein scheinbares Volumen und seine Farbe geändert haben oder nicht.

V. Ueber die Zusammensetzung des Wernerits¹⁾ und seiner Zersetzungsproducte; von Gerhard vom Rath.

Bei den vorliegenden Untersuchungen hatte ich vorzüglich folgende zwei Ziele vor Augen:

Zunächst die noch immer über die wahre chemische Zusammensetzung des Wernerits gehegten Zweifel, so viel an mir lag, zu zerstreuen;

dann aber zu ermitteln, wie sich die Zusammensetzung des Wernerits durch Verwitterung verändert.

Dieses zweifache Ziel verlangte natürlich eine doppelte Wahl der zur Analyse zu verwendenden Mineralien.

Um die ursprüngliche Zusammensetzung zu erforschen, mußte der Analyse möglichst frisches und unversehrtes Material unterworfen werden. Der erste Theil dieser Arbeit

1) Ich glaube hier den Namen beibehalten zu müssen, den die HH. G. Rose und G. Bischof in ihren Werken angenommen haben.

führt 10 Analysen auf, welche geeignet scheinen, zur Aufklärung des ersten Punktes Einiges beizutragen.

Entscheidendes über die Wege, welche die Verwitterung des Wernerits zu gehen geneigt ist, konnte ich nur dadurch erfahren, daß ich die chemische Analyse auch auf verwitterte Wernerite ausdehnte. Je weiter die Zersetzung voran geschritten war, desto geeigneter schienen sie für meinen Zweck. Die Wirkung der Verwitterung trat alsdann klarer hervor, weniger verdeckt durch die Fehler der Analyse oder die Unsicherheit in der Kenntniß der ursprünglichen chemischen Zusammensetzung. So griff ich denn zu individualisirten Mineralien: Glimmer und Epidot, und zu mineralischen Massen, denen weder eine bestimmte Zusammensetzung noch eine eigene Form zukam. Alle zu diesem Zwecke der Analyse unterworfenen Substanzen trugen ein unwidersprechliches Zeugniß, daß sie ehemals Wernerite gewesen waren: — Die vom Wernerit entlehnte Krystallform. —

Meinen verehrten Lehrern, den HH. Gustav Bischof und Gustav Rose, die theils mich zu diesen Untersuchungen veranlaßten, theils mir eine wesentliche, ununterbrochene Hülfe dabei leisteten, bin ich verpflichtet, hier meinen warmen Dank auszusprechen. Dem Hrn. Prof. Rammelsberg, in dessen Laboratorio ich die folgenden Analysen ausführte, bin ich ebenfalls zu herzlichem Danke verpflichtet.

Das Geschichtliche der Wernerite hier zu erwähnen, gestattet der Raum nicht. Ueber alle hierhin gehörige Analysen hat am ausführlichsten berichtet Wolff: *De compositione fossilium Ekebergitis, Skapolithi et Mejonitis. Berol. 1843.*

Rammelsberg's 5. Suppl. zum Handwörterbuch, welches sich unter der Presse befindet, führt in kurzer Uebersicht alle zuverlässigen Analysen der hierhin gehörigen Mineralien auf. Diese ist am besten geeignet, eine Einsicht in die so verschiedenartige Zusammensetzung der Wernerite zu geben.

Ueber die Arbeiten, welche auf Wolff's Untersuchun-

gen gefolgt sind, habe auch ich kurz berichtet in meiner Dissertation: *De compositione et destructione Werneritis fossilis. Berol. 1853.*

Gang der Analyse.

Da nur wenige der von mir untersuchten Mineralien in Chlorwasserstoffsäure löslich waren, und in allen sowohl die Kieselsäure als auch die Alkalien bestimmt werden mußten, so mußte jede Analyse gewöhnlich eine doppelte seyn; die eine bestimmte Kieselsäure, Thonerde und Eisenoxyd, Kalkerde, Magnesia, die andere Thonerde, Eisenoxyd, Kalkerde, Magnesia, Kali, Natron.

Weil selbst verdünnte Essigsäure das Mineral meist etwas angriff, so wurde es zur Befreiung von kohlensaurem Kalk nur in seltenen (unten näher angegebenen) Fällen, in denen es durchaus nöthig schien, mit Essigsäure behandelt. — Durch einen besonderen Versuch bestimmte ich die Kohlensäure. Auf diese Weise fand ich die Menge von Kalkcarbonat, welche die Analysen meist angeben. Es bleibt dabei immer unentschieden, ob der Kalk des Carbonats früher an Kieselsäure gebunden, einen Bestandtheil des Minerals ausmachte, oder ursprünglich als Carbonat vorhanden war. Hiervon indeß weiter unten.

Zur ersten Analyse wurde das Pulver mit kohlensaurem Natron aufgeschlossen.

Nachdem die Kieselsäure auf bekannte Weise bestimmt war, wurde Thonerde und Eisenoxyd mit Ammoniak gefällt. Der Niederschlag wurde auf dem Filter stets wieder gelöst und zum zweiten Male gefällt, um ihn von den mitgefallenen Mengen von Kalkerde und Magnesia zu befreien. Um indeß die Thonerde von der geringen Menge Kieselsäure, welche sie meist enthält, zu scheiden, genügt es nicht, die weißen Körner, welche sich aus der frisch gefällten Thonerde nicht wieder lösen, abzusondern. Man muß die geglühte Thonerde mit Schwefelsäure aufschließen, indem man letztere über der gepulverten Thonerde zum Sieden erhitzt. Dabei bleibt die Kieselsäure ungelöst zurück; sie

wurde filtrirt und gewogen. Der Kalk wurde mit reiner Oxalsäure (sie enthielt nur 0,5 Proc. feuerbeständiges Alkali) gefällt, und als Carbonat gewogen. Immer prüfte ich dieses auf Thonerde, und fand nicht selten geringe Mengen davon. Es ist mir nicht gelungen, die Bedingungen auszumitteln, unter denen die Thonerde vollständig gefällt wurde. Ob ich die Lösung mit Ammoniaksalzen stark versetzte, ob ich die Thonerde mit grossem oder geringem Ueberschusse von Ammoniak fällte, unter all diesen Verhältnissen zeigte sich beim kohlen sauren Kalke zuweilen eine geringe Menge von Thonerde, zuweilen nicht. Was phosphorsaures Natron in der vom oxalsauren Kalke abfiltrirten ammoniakalischen Lösung fällte, wurde als phosphorsaure Magnesia gewogen; meist war ihre Menge so gering, daß eine nähere Untersuchung derselben nicht wohl möglich war. Die Trennung der Magnesia von der Thonerde, so wie von der Kieselsäure, mit der vielbasische Verbindungen einzugehen, sie grofse Neigung hat, ist für den Analytiker eine schwere Aufgabe. Die alkalische Lösung, das Filtrat von der phosphorsauren Ammoniak-Magnesia, wurde stark eingedampft und lange stehen gelassen (gewöhnlich gegen 8 Tage), wodurch sich zuweilen noch ein geringer Niederschlag zeigte.

Um die Alkalien zu bestimmen, leitete ich nach der von Laurent angegebenen Methode die Dämpfe der Fluorwasserstoffsäure in das Wasser, worin das feine Mineralpulver eingeührt war. Nachdem das Hindurchleiten der Dämpfe 5 bis 6 Stunden fortgesetzt worden, verdampfte ich im Wasserbade zur Trocknifs, und rauchte dann über den Fluormetallen verdünnte Schwefelsäure ab. Wenn ich auch zu Ende dieser Operation die Hitze noch keineswegs so steigerte, daß der Boden der Schale dunkelroth glühte, so war es mir dennoch in manchen Fällen nicht möglich, durch Auswaschen den schwefelsauren Kalk von Thonerde und Eisenoxyd zu scheiden. Darum wurde er fast immer, nachdem er gewogen, mit kohlen saurem Natron geschmolzen. Die geschmolzene Masse wurde in verdünnter Salzsäure

gelöst, Thonerde und Eisenoxyd durch Ammoniak, die Kalkerde durch Oxalsäure gefällt, und Alles einzeln nochmals gewogen.

Die Hauptlösung, das Filtrat vom schwefelsauren Kalke, versetzte ich mit Ammoniak, trennte Thonerde und Eisenoxyd durch Aetzkali, indem ich das Eisenoxyd vorher durch schwefligsaures Natron zu Oxydul reducirte. Da ich nicht ganz Kohlensäure-freies Kali hatte, so fällte ich im Filtrat vom Eisenoxyd geringe Mengen von Kalkerde und Magnesia, welche durch das Ammoniak mit den schwachen Basen gefällt worden waren. Aus der Kali-reichen Lösung, welche vom Eisenoxydul-Niederschlag abfiltrirte, fällte ich die Thonerde durch Ammoniumsulfhydrat, nachdem ich die Flüssigkeit zuerst durch Chlorwasserstoffsäure übersättigt, dann wieder durch Ammoniak genau neutral gemacht hatte. Dieses Reagens ist gewiss noch besser als kohlen-saures Ammoniak; dennoch enthält die Thonerde zuweilen selbst nach 5 bis 6 tägigen Auswaschen noch kleine Mengen von Kali. Das Sicherste ist, den Niederschlag auf dem Filter nach längerem Auswaschen nochmals zu lösen. Aus der Hauptlösung wurde mit Oxalsäure der Kalk gefällt, dann das Filtrat verdampft. Dafs meine Analysen meist einen geringen Verlust ergaben, mag wohl darin seinen Grund haben, dafs es überaus schwierig ist, ohne Verlust an den nichtflüchtigen Alkalien Salmiak und zumal schwefelsaures Ammoniak zu verjagen. Die zurückbleibenden schwefelsauren Salze von Magnesia, Kali und Natron wurden in wenig Wasser gelöst und mit Barytwasser unter Hinzufügung einiger Tropfen Chlorbaryum gekocht. Im Niederschlag wurde die Magnesia bestimmt. Kali und Natron wurden zusammen als Chlormetalle gewogen, das Kali als Kaliumplatinchlorid, das Natron aus dem Verluste bestimmt. Ich versäumte nicht, mich zu überzeugen, das das Filtrat vom Kaliumplatinchlorid frei war von Baryt, Thonerde etc.

Der Glüheverlust, bestimmt durch Trocknen kleiner Stückchen des Minerals im Rammelsberg'schen Apparat und nachheriges Glühen, wird in den folgenden Analysen

als »Wasser« aufgeführt, wenn die Prüfung im Kolben Wasser angezeigt hatte.

1. Mejonit, $\text{Ca}^3\text{Si} + 2\text{ÄlSi}$.

Wir stellen unsere Analysen diejenigen des Mejonits voran, weil er bei einer Untersuchung über die Wernerite als der geeignetste Ausgangspunkt erscheint. Seine physikalischen Eigenschaften lassen ihn nämlich mit Gewissheit als ein noch unverändertes Mineral erkennen.

Die Krystalle sind in Begleitung von grünem Augit und (doch seltener) Anorthit (der sich zum Feldspath zu verhalten scheint wie der Mejonit zum Skapolith) in Drusen von Blöcken körnigen Kalksteins am Monte Somma aufgewachsen. Das Aussuchen der Mejonitkrystalle von dem Anorthit erfordert die größte Vorsicht. Eine Beimengung von Anorthit-Masse bedingte wahrscheinlich das Abweichende der älteren Mejonit-Analysen. Der Bruch der Krystalle ist muschlig, ihre Spaltbarkeit nicht sehr vollkommen parallel dem zweiten quadratischen Prisma, noch unvollkommener parallel der geraden Endfläche. Das spezifische Gewicht fand ich mit verschiedenen Stückchen

2,734

2,737

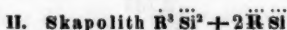
also nicht unbedeutend höher, als man es bisher annahm. Vor dem Löthrohre schmilzt der Mejonit unter starkem Aufschäumen zu einem blasigen farblosen Glase. Chlorwasserstoffsäure zersetzte das feine Pulver vollkommen; doch schied sich dabei den bisherigen Angaben entgegen die Kieselsäure nicht als Gallerte, sondern als Pulver ab. Einige Krystalle waren mit einer mattweißen Haut von kohlensaurem Kalke bedeckt. Die Analyse, mit vollkommen durchsichtigen Krystallen ausgeführt, lieferte:

		Sauerstoffmengen.	
Kieselsäure	42,55 Proc.	22,11	3
Thonerde	30,89 "	14,44	1,98
Eisenoxyd ')	0,41 "	0,12	
Kalkerde	21,41 "	6,09	0,94
Magnesia	0,83 "	0,33	
Kali	0,93 "	0,16	
Natron	1,25 "	0,32	
Flüchtige Theile	0,19 "		
98,46.			

Unsere Analyse liefert das Sauerstoffverhältniß so wenig von dem durch die obige Formel verlangten

$$1 : 2 : 3$$

verschieden, daß sie zusammen mit den Analysen von Stromeyer und Wolff kaum mehr einen Zweifel über die wahre Zusammensetzung des Mejonits übrig lassen möchte. Der Epidot hat bekanntlich ebenfalls das Sauerstoffverhältniß = 1 : 2 : 3; Epidot und Mejonit sind heteromorphe Substanzen, worauf wir später, wenn wir das Auftreten des Epidots in der Form des Mejonits betrachten, zurückkommen werden.



$$\text{O von R, R, Si} = 1 : 2 : 4.$$

1) *Blauer Skapolith von Malsjö bei Karlstadt in Wermland.* Derb, bläulich-weiß mit einem Stiche ins Violblau, an den Kanten durchscheinend. Härte wenig unter Feldspath. Das specifische Gewicht ist

2,763.

Im Kolben giebt er Wasser; in einer offenen Röhre auf Fluor geprüft, zeigte sich das Glas nicht angegriffen. Vor dem Löthrohre verliert er bei geringer Hitze seine Farbe und wird weiß, bei stärkerer schmilzt er unter Aufschäumen zu einem blasigen Glase. Chlorwasserstoffsäure greift

1) Auf den Gehalt an Eisenoxyd ist hier wie in allen folgenden Analysen nur indirecter Weise geschlossen.

ihn wie alle folgenden Skapolithe an, ohne sie vollständig zu zersetzen.

Er findet sich zusammen mit schwärzlich-grünem Glimmer und grünem Salit.

Unter I. findet sich die Analyse mit kohlensaurem Natron, unter II. die mit Fluorwasserstoffsäure, unter III. das Mittel aus beiden.

	I.	II.	III.
Kohlensäure	47,24	—	47,24
Thonerde	24,19	25,19	24,69
Eisenoxyd	Spur	Spur	Spur
Kalkerde	17,24	16,43	16,84
Magnesia	2,27	2,08	2,18
Kali	—	0,85	0,85
Natron	—	3,55	3,55
Wasser	1,75	1,75	1,72
			<hr/> 97,06.

Daraus ergeben sich die Sauerstoffmengen:

Kieselsäure	24,52	3,65	4
Thonerde	11,54	1,72	1,86
Kalkerde	4,79	6,71	1
Magnesia	0,87		1,09
Kali	0,14		
Natron	0,91		

2) *Der weisse Skapolith von Malsjö.* Derb, doch deutlich spaltbar nach den Flächen eines quadratischen Prismas, Perlmutterglanz, stark durchscheinend. Härte gleich Feldspath. Das specifische Gewicht ist

2,658.

Im Kolben giebt er Wasser, verhält sich vor dem Löthrobre wie der vorige. Die Prüfung auf Fluor gab ein negatives Resultat. Findet sich mit Salit und grüner Hornblende in körnigem Kalke eingewachsen.

Der hohe Wassergehalt, so wie der Gehalt an kohlensaurem Kalke, welcher mit bloßem Auge nicht zu erkennen war, deuten vielleicht auf eine begonnene Zersetzung. Die Analyse ergab:

	I.	II.	III.
Kieselsäure	49,36	—	49,36
Thonerde	25,19	25,47	25,33
Kalkerde	12,73	12,22	12,47
Magnesia	1,12	0,98	1,05
Kali	—	1,51	1,51
Natron	—	5,81	5,81
Wasser	2,47	2,47	2,47
Kohlensaurer Kalk	1,35	1,35	1,35
			<hr/> 99,35.

Die Sauerstoffmengen sind:

Kieselsäure	15,62	4
Thonerde	11,84	1,85
Kalkerde	3,55	5,72
Magnesia	0,42	0,89
Kali	0,26	
Natron	1,49	

3) *Glaukolith vom Baikalsee*. Derb, dunkel bläulich-weiß mit einem Stiche ins Rothe, der Strich ist licht, der Bruch uneben. Unvollkommen spaltbar nach 4 Richtungen, welche sich unter Winkeln von 135° und 90° zu schneiden scheinen ¹⁾, also den Flächen des ersten und zweiten quadratischen Prismas parallel gehen würden. Vor dem Löthrohr verliert er seine Farbe, schmilzt dann *leicht* und *unter Aufschäumen*. Härte zwischen Feldspath und Apatit. Das specifische Gewicht ist

2,666.

Chlorwasserstoffsäure griff ihn nur wenig an. Es konnte nicht ermittelt werden, ob das Kalkcarbonat ein Product der Zersetzung oder ursprünglich eingesprengt war. Findet sich begleitend von Glimmer. Die Analyse gab:

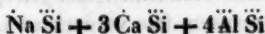
1) S. G. Rose, Mineralsystem S. 89.

	I.	II.	III.
Kieselsäure	46,01	—	46,01
Thonerde	27,73	27,20	26,72
Eisenoxyd		1,49	1,49
Kalkerde	16,32	15,05	15,68
Magnesia	0,43	0,48	0,46
Kali	—	0,56	0,56
Natron	—	4,57	4,57
Wasser	0,47	0,47	0,47
Kohlensaurer Kalk	1,68	1,68	1,68
			<hr/> 97,64.

Es betragen die Sauerstoffmengen:

Kieselsäure	23,88	4	
Eisenoxyd	0,44	12,93	2,16
Thonerde	12,49		
Kalkerde	4,46	5,90	0,98
Magnesia	0,18		
Kali	0,09		
Natron	1,17		

Bergemann ¹⁾ untersuchte einen Glaukolith, ein Mineral, welches nur an dünnen Kanten und nur *sehr schwierig* schmelzbar war. Die Spaltungsrichtungen giebt er abweichend von den oben angegebenen an. Rammelsberg ²⁾ stellte nach dieser Analyse für den Glaukolith die Formel auf:



und bemerkte später ³⁾, daß das von Bergemann untersuchte Mineral wahrscheinlich Labrador sey, womit allerdings die Schwerschmelzbarkeit und die blättrige Textur stimmt.

Giwartowsky hat die Analyse eines Minerals von der Sljudänka, einem Bache im Daurien, veröffentlicht; er nennt ebenfalls dies Mineral Glaukolith. Wir stellen diese Analyse, so wie die Bergemann's neben einander.

1) Bergemann, Pogg. Ann. IX, 267.

2) Rammelsberg, Handwörterbuch etc. I, 258.

3) Rammelsberg, I. Supplement S. 60.

a) Bergemann. b) Giwartowsky.

Kieselsäure	50,58	50,49
Thonerde	27,60	28,42
Eisenoxydul	0,10	0,39
Manganoxydul	0,86	0,59
Talkerde	3,73	2,67
Kalkerde	10,26	11,31
Kali	1,26	1,00
Natron	2,96	3,10
Glühverlust	1,73	1,78
	<hr/> 99,08	<hr/> 99,45.

Die Uebereinstimmung ist wirklich überraschend groß, zumal wenn man betrachtet die Kieselsäure, die Summen von Eisen- und Manganoxydul 0,96 B. und 0,98 G.; die Summe von Kalk- und Talkerde 13,99 B. und 13,98 G., die Summe von Kali und Natron 4,22 B. und 4,10 G., die Thonerde hat G. etwas höher, wodurch ein Theil des Verlustes von B. gedeckt wird.

Nehmen wir an Bergemann und Giwartowsky hätten ihre Analysen mit demselben Handstücke unternommen, so werden wir, bei der großen Schwierigkeit der analytischen Untersuchung eines in Säuren unzersetzbaren Silikats, nicht anstehen, die Genauigkeit und die hohe Geschicklichkeit des Russischen Chemikers zu bewundern. Haben sie indeß nicht dasselbe Handstück analysirt, so können wir uns von einer so großen, fein verdeckten Uebereinstimmung keine deutliche Rechenschaft geben. — G. Rose hat sich in seinem Mineralsystem dahin erklärt, daß der Glaukolith vom Baikalsee wegen seiner Spaltbarkeit und Leichtschmelzbarkeit zum Wernerit gehöre, was allerdings durch meine Analyse bestätigt wird.

4) *Derber Skapolith von Arendal*. Derb, licht grünlich mit einem Stiche ins Gelbe; deutlich spaltbar nach den Flächen eines quadratischen Prismas. Auf den Spaltungsflächen starker Perlmutterglanz; in dünnen Lamellen vollkommen durchsichtig. Bei schwacher Hitze vor dem Löthrobre verliert er seine Farbe und wird glashell, schmilzt

dann leicht und unter Aufschäumen zu einem blasigen Glase. Im Kolben zeigt er nur Spuren von Wasser, stößt aber einen bituminös riechenden Rauch aus. In der offenen Röhre erhitzt, zeigte er nicht die Reaction der Flußsäure. Die Härte ist kaum unter Feldspath. Das specifische Gewicht

2,751.

Die Analyse ergab:

	I.	II.	III.
Kieselsäure	45,05	—	45,05
Thonerde	27,24	25,40	25,31
Eisenoxyd		2,02	2,02
Kalkerde	17,67	16,93	17,30
Magnesia	0,32	0,29	0,30
Kali	—	1,55	1,55
Natron	—	6,45	6,45
Flüchtige Theile	1,24	1,24	1,24
			99,22.

Die Sauerstoffmengen sind:

Kieselsäure	—	23,38	4
Thonerde	11,83	12,44	2,12
Eisenoxyd	0,61		
Kalkerde	4,92	6,95	1,19
Magnesia	0,12		
Kali	0,26		
Natron	1,65		

* 5) *Nuttalit von Bolton in Massachusetts.* Gräulich-schwarze Krystalle, welche das erste und zweite quadratische Prisma und am Ende ein Quadratoctaëder zeigten, waren auf einer derben, ganz gleichartigen Grundmasse aufgewachsen. Härte wie beim vorigen. Vor dem Löthrohre erhitzt, blähen sich die Kanten auf und schmelzen. Im Kolben giebt er Wasser und zeigt eine unsichere Spur von Fluor. Das specifische Gewicht ist

2,748.

Zu den Analysen I. und IIa. wurde genau gleiches Material genommen, zu IIb. solches durch ein zweites Aussu-

chen der reinsten Stückchen erhalten worden war. Der Glanz ist zwischen Perlmutter- und Fettglanz.

Die Analyse, welche mit größter Sorgfalt mein Freund J. Heidingsfeld ausführte, gab:

	I.	IIa.	IIb.	III.
Kieselsäure	45,57	—	—	45,57
Thonerde	27,47	23,91	23,38	23,65
Eisenoxyd		3,59	3,17	3,38
Kalkerde	20,66	20,64	21,14	20,81
Magnesia	1,31	1,27	1,12	1,23
Kali	—	nicht be-	0,63	0,63
Natron	—	stimmt	2,46	2,46
Wasser	0,78	0,78	0,78	0,78
				98,51.

Die Sauerstoffmengen sind:

Kieselsäure		23,75	4
Thonerde	11,05	12,06	12,06
Eisenoxyd	1,01		
Kalkerde	5,92	7,15	7,15
Magnesia	0,49		
Kali	0,11		
Natron	0,63		

Dieser Nuttalit von Bolton stimmt in allen physikalischen Eigenschaften *ganz genau* mit dem von Brooke benannten und von Thompson analysirten Mineral überein. Nach der Analyse Thompson's enthält der Nuttalit Eisenoxydul und statt des in den Skapolithen gewöhnlichen Natrons nur Kali.

6) *Nuttalit von Bolton*. Ebenfalls unter diesen Namen erhielt ich Krystalle von Hrn. Kranz, die zum Theil eine Länge von 1 Zoll bei einem Durchmesser von 2 bis 4 Linien erreichten. Härte, Spaltbarkeit, Farbe wie beim vorigen. Der Glanz weniger Fett-, mehr Perlmutterglanz. Das specifische Gewicht gleich

2,788.

Im Innern umschlossen die Krystalle einen mattweißen nur durchscheinenden Kern. Im Kolben geben sie Wasser

und stoßen denselben bituminösen Rauch aus, welcher beim Skapolith von Arendal (4) erwähnt worden ist. Flusssäure konnte ich nicht finden. Vor dem Löthrobre schmilzt er schwer und nur an den Kanten. Mit Soda geschmolzen, zeigt er die grüne Manganfärbung. Die Analyse mit den reinsten und durchsichtigsten Stücken gab:

	I.	II.	III.
Kieselsäure	44,40	—	44,40
Thonerde	29,50	25,28	25,52
Eisenoxyd		3,79	3,79
Kalkerde	19,88	20,48	20,18
Magnesia	0,93	1,08	1,01
Kali	—	0,51	0,51
Natron	—	2,09	2,09
Wasser	1,24	1,24	1,24
			<hr/> 98,74.

Die Sauerstoffmengen sind:

Kieselsäure		23,04	4
Thonerde	11,93	13,04	2,26
Eisenoxyd	1,11		
Kalkerde	5,74	6,76	1,17
Magnesia	0,40		
Kali	0,09		
Natron	0,53		

Wir lassen die Analyse des Nuttallits von Stadtmüller¹⁾ hier zur Vergleichung folgen:

Kieselsäure	45,79
Thonerde	30,11
Eisenoxyd	1,86
Kalkerde	17,40
Magnesia	—
Kali	3,48
Natron	Spur
Wasser	1,63
	<hr/> 100,27.

1) Stadtmüller, *American Journal II. Ser. VIII*, 18.

Das Sauerstoffverhältniß von R, R, Si ist =

0,9 : 2,4 : 4.

Vergleicht man die Resultate dieser drei Nuttalit-Analysen, so überraschen zunächst die abweichenden Sauerstoffverhältnisse. Man wird sie nicht Fehlern in der Analyse zuschreiben wollen. Das Merkwürdigste liegt in dem Umstande, daß Stadtmüller bei gleichem Gehalte an Kieselsäure kein Natron, sondern statt dessen Kali fand. Diefs könnte fast vermuthen lassen, daß Kali und Natron in den Skapolithen vikarirende Basen wären. Wir können dieses indess aus später zu erörternden Gründen nicht annehmen.

7) *Prismatischer Skapolith von Arendal*. Es finden sich auf den Magneteisensteinlagern von Arendal, aufser dem unter 4. angeführten derben Skapolith von grünlich-gelber Farbe, auch in Kalkspath eingewachsene Skapolith-Krystalle, welche bei einem Durchmesser von $\frac{1}{2}$ bis 1 Zoll mehrere Zoll lang sind. Die Krystalle zeigen ein quadratisches Prisma; an den Enden sind sie meist zerbrochen; oft zeigen sie sich gebogen. Die Oberfläche ist rau und ohne Glanz, im Innern zeigt sich indess auf den Spaltungsflächen ein lebhafter Perlmutterglanz. Das specifische Gewicht ist 3,697.

Härte unter Feldspath, die Farbe gelblich weiß. Im Kolben zeigt er kein Wasser; keine Flufssäure. Vor dem Löthrohre schmolz er leicht und unter heftigem Aufschäumen zu einem blasigen Glase. Die Analyse gab:

	I.	II.	III.
Kieselsäure	46,82	—	46,82
Thonerde	} 27,33	26,29	26,12
Eisenoxyd		1,39	1,39
Kalkerde	16,83	17,63	17,23
Magnesia	0,24	0,28	0,26
Kali	—	0,97	0,97
Natron	—	6,88	6,88
Flüchtige Theile	0,33	0,33	0,33
			100 ').

1) Die Summe der Alkalien ist hier aus dem Verluste, ihr Verhältniß direct bestimmt.

Die Sauerstoffmengen sind:

Kieselsäure	—	24,32	4
Thonerde	12,21	12,63	2,07
Eisenoxyd	0,42		
Kalkerde	4,90		
Magnesia	0,10	6,92	1,13
Kali	0,16		
Natron	1,76		

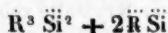
Die Zusammensetzung dieses Skapoliths stimmt also am nächsten überein mit derjenigen des derben von demselben Fundorte, dessen Analyse unter 4. mitgetheilt worden.

Die Oberfläche dieser Krystalle zeigt sich oft so weich, daß man mit dem Messer ganze Stücke davon abschneiden kann. Diese Verwitterungsrinde sah ich an einzelnen Stücken $\frac{1}{2}$ bis 2 Linien tief ins Innere dringen. Hiermit hängt augenscheinlich ein Eindringen von Epidotmasse in den verwitternden Krystall zusammen. Ich habe diesen Proceß an mehreren Handstücken verfolgt und bemerkt, daß die grüne Epidotmasse sich entweder auf die verwitterte Oberfläche des Krystalls in einer dünnen Schicht auflegt, und so allmählig die ursprüngliche Masse verdrängt, oder, durch kleine Spalten und Risse begünstigt, sogleich ins Innere dringt, so daß größere Epidot-Ansammlungen im Innern gewöhnlich dünne Zweige nach der Oberfläche des Krystalls aussenden. Es erinnert dieß an einen Infiltrationsproceß. Die Umwandlung des Wernerits in Epidot werden wir unten ausführlicher betrachten; es genügt hier darauf hingewiesen zu haben, daß es dieser Wernerit, also ein Skapolith, ist, welcher sich in Epidot umändert, wie man dieses fast an allen Handstücken beobachten kann.

Wir suchen über die Zusammensetzung der angeführten Skapolithe eine Uebersicht zu gewinnen; indem wir zusammenstellen: das Sauerstoffverhältniß von R, R, Si, die Abweichung desselben von dem durch die Formel verlangten, und das specifische Gewicht.

	Si	R̄	R	Differenz.		Sp. G.
				R̄	R	
Blauer Skap. von Malsjö	4	1,84	0,93	— 0,16	— 0,07	2,763
Weisser " "	4	1,86	1,09	— 0,14	+ 0,09	2,658
Glaukolith v. Baikal	4	2,16	0,98	+ 0,16	— 0,02	2,666
Derber Skap. v. Arendal	4	2,12	1,19	+ 0,12	+ 0,19	2,751
Prismatischer Sk. "	4	2,07	1,13	+ 0,07	+ 0,13	2,697
Nuttalit (K. Min. Cab.)	4	2,03	1,20	+ 0,03	+ 0,20	2,748
Nuttalit (von Krantz)	4	2,26	1,17	+ 0,26	+ 0,17	2,788

Wir sehen hier eine nicht weniger bedeutende Abweichung von dem durch die Formel der Skapolithe



verlangten Sauerstoffverhältnisse

$$1 : 2 : 4,$$

wie bei den »Ekebergiten« in der von Rammelsberg aufgestellten Tabelle. Die Differenzen haben meist einen positiven Werth, d. h. die Basen sind meist in etwas grösserer Menge vorhanden, wie die Formel sie verlangt. Rammelsberg's Uebersicht liefert für die Basen \bar{R} das gleiche Resultat, während die Basen R dort meist unter den von der Formel verlangten Werth hinabsinken.

Die Abweichungen bald positiv bald negativ sind indeß, sowohl bei meinen Analysen, als auch bei den oben angeführten, keineswegs so groß, daß wir daran zweifeln könnten, daß das wahre Sauerstoffverhältniß der Skapolithe = 1:2:4 sey. Wir werden später sowohl Prozesse kennen lernen, welche den procentigen Gehalt an Kieselsäure erhöhen, als auch andere, ganz verschiedene, welche den procentigen Gehalt an Basen erhöhen.

Der Betrachtung der Skapolithe reihen wir diejenige zweier Analysen von Werneriten an, welche weder nach der Skapolith-Formel, noch nach irgend einer andern der von Rammelsberg aufgestellten Formeln zusammengesetzt zu seyn scheinen.



III. Wernerit von Gouverneur, $3\text{R Si} + 2\text{R Si}$.

Auf Lagern körnigen Kalks zu Gouverneur im Staate New-York finden sich, in Kalkspath eingewachsen, Wernerit-Krystalle, welche die beiden Prismen und mehrere Quadratoktaëder zeigen. Nach dem Mejonit vom Vesuv möchten dieses wohl die schönsten Wernerit-Krystalle seyn, welche bekannt sind. Sie sind farblos bis milchweiss, durchsichtig bis durchscheinend, deutlich spaltbar parallel den Prismenflächen. Das specifische Gewicht ist

2,633,

also wohl eins der niedrigsten, welches von einem Wernerite bekannt ist. Im Kolben giebt er Spuren von Wasser. Vor dem Löthrohre verliert er seine Durchsichtigkeit und schmilzt unter Schäumen zu einem blasigen Glase. Härte gleich Feldspath. Chlorwasserstoffsäure griff das feine Pulver nur wenig an. Zur Analyse schien es nöthig, mit verdünnter Essigsäure den eingemengten kohlensauren Kalk zu entfernen. Die Analyse ergab:

	I.	II.	III.
Kieselsäure	52,25	—	52,25
Thonerde	23,92	24,02	23,97
Eisenoxyd	Spur	Spur	Spur
Kalkerde	9,85	9,87	9,86
Magnesia	0,68	0,91	0,78
Kali	—	1,73	1,73
Natron	—	8,70	8,70
Wasser	1,20	1,20	1,20
			<hr/> 98,49.

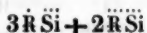
Die Sauerstoffmengen sind:

Kieselsäure	27,12	5
Thonerde	11,20	2,06
Kalkerde	2,80	5,62
Magnesia	0,31	1,03
Kali	0,29	
Natron	2,22	

Soweit man aus dem äusseren Ansehen und den physikalischen Eigenschaften eines Minerals auf einen unzersetzten Zustand schliessen kann, war dieser Wernerit völlig unzersetzt. Dafür sprechen ferner von chemischer Seite: der Mangel an Eisenoxyd, welches bei der Verwitterung stets in grosser Menge eintritt, und der hohe Gehalt an Natron, welches sich, soweit unsere Analysen reichen, in zersetzten Werneriten niemals findet. Wir werden im Verlaufe dieser Untersuchungen sehen, dass es allerdings Zersetzungs-Processse giebt, deren Endresultat ein hoher Gehalt an Kali ist. Es ist höchst interessant, zu sehen, wie Kali und Natron, in ihren chemischen Eigenschaften so sehr ähnlich, in der Geologie zuweilen ein ganz entgegengesetztes Verhalten zeigen. Diefs erinnert an gewisse Vorgänge in der organischen Welt. Wir sind nicht abgeneigt, für den Wernerit von Gouverneur ein ursprüngliches Sauerstoffverhältniss von $\text{R} : \text{R} : \text{Si} =$

$$1 : 2 : 5$$

entsprechend der Formel



anzunehmen. Sie sey zunächst nur der einfache Ausdruck unserer Analyse, bis andere Analysen der Wernerite von jenem Fundorte, deren übrigens bis jetzt zur Vergleichung mit der unserigen noch keine existirt, ein gleiches Resultat ergeben.

Die Species, der alsdann auch ein neuer Name gegeben werden müfste, wird ausser durch das einfache Sauerstoffverhältniss charakterisirt durch:

- 1) den hohen Gehalt an Kieselsäure
- 2) den geringen an Thonerde
- 3) durch das Sinken der Kalkerde und die reichliche Menge in der die Alkalien vorhanden sind.

Der Alkaligehalt von 10,5 Proc. ist überhaupt, soviel uns bekannt, der höchste, welcher bisher in einem Wernerite gefunden worden ist.

IV. Wernerit von Pargas in Finnland.

Die Wernerit-Krystalle finden sich mit schwarzem und grünem Augit und kleinen Körnern von Apatit in Kalkspath eingewachsen. Sie zeigen die beiden Prismen und das Oktaëder. Die Flächen sind matt, die Kanten und Ecken abgerundet. Die Prismen sind meist niedrig, und im Verhältniß zur Höhe ziemlich dick. Die kleinen Werneritmassen stellen sich nur als abgerundete Körner dar. Die Spaltbarkeit ist deutlich; die Farbe grünlich bis grünlichgelb. Im Kolben giebt er Wasser. Vor dem Löthrohr schmilzt er zu einem blasigen Glase. Das specifische Gewicht ist

2,654

Härte etwas unter Feldspath. Chlorwasserstoffsäure zersetzte das feine Pulver vollständig. Auch hier schien es nöthig, das Mineral vorher mit verdünnter Essigsäure zu behandeln. Die Analyse ergab:

		Sauerstoffmengen.	
Kieselsäure	45,46	23,59	4
Thonerde	30,96	14,94	2,48
Eisenoxyd	Spur		
Kalkerde	17,22	4,90	} 5,70 0,97
Magnesia	—		
Kali	1,31	0,22	
Natron	2,29	0,58	
Wasser	1,29		
	98,53.		

Dieser Wernerit ist bereits zwei Mal analysirt worden: zuerst von Nordenskiöld, welcher das Verhältniß des Sauerstoffs von R:R:Si fand =

$$0,95 : 2,9 : 4,$$

dann von Wolff, welcher es fand

$$0,9 : 2,6 : 4.$$

Wolff's Angaben sind folgende:

Kieselsäure	45,10	23,95
Thonerde	32,76	15,30
Kalkerde	17,84	5,39
Natron	0,76	
Kali	0,68	
	98,18.	

Wolff's Analyse und die unserige zeigen also, zumal im Sauerstoffverhältnisse, eine ziemlich nahe Uebereinstimmung. Rammelsberg nimmt in der oben erwähnten Tabelle als eine ursprüngliche Zusammensetzung von Werneriten diejenige nach dem Sauerstoffverhältnisse

$$1 : 3 : 4$$

an; er nennt sie »Wernerite.« Diese Klasse wird indess aufser durch die beiden angeführten Analysen nur noch durch eine Analyse des Stroganovits von Hermann, bei welcher Rammelsberg das Sauerstoffverhältniß berechnet hat zu

$$0,9 : 2,6 : 4$$

gestützt.

Da indess der Stroganovit gar nicht hierher gehört; so scheint überhaupt die Existenz von Werneriten mit der Formel $\text{R}^3\text{Si} + 3\text{R}\ddot{\text{Si}}$ nicht erwiesen zu seyn.

Wollte man annehmen, daß zu Pargas Wernerite verschiedener Zusammensetzung vorkämen, so erinnere man sich daran, daß man dieselbe Annahme auch für die Wernerite von Hesselkulla machen könnte. Wolff's Analyse giebt das Sauerstoffverhältniß von $\text{R} : \ddot{\text{R}} : \ddot{\text{Si}} =$

$$0,9 : 1,95 : 4.$$

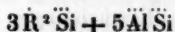
Nach Hermann ist es

$$0,9 : 3,0 : 6.$$

Das äußere Ansehen der Wernerite von Hesselkulla ist aber so übereinstimmend, daß es nach G. Rose durchaus nicht gestattet ist, eine verschiedene Zusammensetzung anzunehmen.

Nehmen wir das Ergebniß von Wolff's Analyse $0,9 : 2,6 : 4$ und das der unserigen $0,97 : 2,48 : 4 = 1 : 2,5 : 4$, so

ergiebt sich für den Wernerit von Pargas als eigene Species die Formel



Diese Species wartet der Bestätigung.

(Schluss im nächsten Heft.)

VI. *Beitrag zur Theorie der vulkanischen und plutonischen Gesteinsbildung; von August Streng.*

Es gehört gewiss zu den auffallendsten Erscheinungen in der Geologie, dass Lavaergüsse, welche zu verschiedenen Zeiten demselben Vulkan, ja oft derselben Krateröffnung entströmten, die grösste Verschiedenheit in ihrer petrographischen Beschaffenheit darzubieten pflegen. Diese Thatsache wird noch auffallender, wenn man erwägt, dass vulkanische Eruptionen gewöhnlich in Zeiträumen auf einander folgen, die im Vergleich mit den älteren geologischen Perioden verschwindend klein erscheinen müssen.

Die Verschiedenheit solcher jüngerer und auch älterer, ein und derselben Gesteinsquelle angehörender Eruptivmassen kann von zweifacher Art seyn: sie kann auf einer Aenderung in der chemischen Constitution der auf einander folgenden Gesteinsergüsse beruhen, oder auch ihren Grund in den Druck- und Temperatur-Verhältnissen haben, unter denen ein chemisch gleich constituirtes Silicat-Gemenge zu Aggregaten bald dieser, bald jener Fossilien erstarrt.

Um daher die Beziehungen zu erforschen, welche zwischen der chemischen Constitution einer ursprünglich gleichmässig verschmolzenen Eruptivmasse und den bei dem Erstarren daraus gebildeten Gebirgsarten bestehen, kann nur die Durchschnittszusammensetzung massgebend seyn und zwar ganz unabhängig von der Natur und dem Mengen-

verhältniß der ausgesonderten Gemengtheile. Auf solche Durchschnittsanalysen gestützt, hat Bunsen in seiner Arbeit über die vulkanischen Erscheinungen Islands ¹⁾ nachgewiesen, daß es unter den Gesteinen dieser Insel, so wie denen des armenischen Hochlandes zwei extreme Glieder von chemisch stets gleicher, mineralogisch aber oft sehr verschiedener Zusammensetzung giebt, die als Erzeugnisse zweier vulkanischer Heerde gelten können, und daß die sämtlichen übrigen noch nicht metamorphosirten Gesteine dieser Gegenden eine Durchschnittszusammensetzung zeigen, wie sie sich aus der Verschmelzung jener extremen Glieder durch Rechnung ergeben würde.

Die Untersuchung gab für diese bei der vulkanischen Gesteinsbildung thätigen Silicatzuflüsse die nachstehende Zusammensetzung:

	Normal- trachytische Zusammensetzung.	Normal- pyroxenische Zusammensetzung.
Kieselerde =	76,67	48,47
Thonerde und		
Eisenoxydul =	14,23	30,16
Kalkerde =	1,44	11,87
Magnesia =	0,28	6,89
Kali =	3,20	0,65
Natron =	4,18	1,96
	<u>100,00.</u>	<u>100,00.</u>

Die erstere, die normaltrachytische, repräsentirt die stets gleiche Durchschnittszusammensetzung einer Reihe mineralogisch verschiedener Gebirgsarten vom höchsten Kieselsäuregehalt; die letztere, die normalpyroxenische, entspricht einer mineralogisch ebenfalls wandelbaren Folge basischer Silicatgemenge von ebenfalls constanter Durchschnittszusammensetzung. Zwischen diesen extremen Gliedern liegt eine Reihe anderer Gesteine, die durch Verschmelzung aus denselben entstanden sind. Das Verhältniß, in welchem diese

1) Poggend. Ann. 3. Reihe; Bd. XXIII, p. 197: Processe der vulkanischen Gesteinsbildung Islands von Prof. Bunsen.

Verschmelzungen vor sich gingen, läßt sich leicht durch Rechnung finden; denn bezeichnet man mit s den Procentgehalt der Kieselerde in dem normaltrachytischen, mit σ die Procente der Kieselerde in dem normalpyroxenischen Gesteine, ferner mit S die Procente der Kieselerde in einem Mischlingsgestein, endlich mit α die Menge der normalpyroxenischen Masse, die mit Einem Gewichtstheil normaltrachytischer Masse gemischt werden muß, um die Zusammensetzung des Mischlingsgesteins zu erhalten, so ist:

$$\frac{s + \alpha \sigma}{1 + \alpha} = S$$

$$s = S + \alpha (S - \sigma)$$

$$\frac{s - S}{S - \sigma} = \alpha.$$

Aus diesem Werthe von α läßt sich leicht die Menge der einzelnen in dem gemischten Gesteine enthaltenen Bestandtheile berechnen.

I. Vulkanische Gesteine.

Die erwähnten Untersuchungen machten es höchst wahrscheinlich, daß sich die für Island und das armenische Hochland aufgefundenen Gesetze auch noch auf andere Erzeugnisse der jüngsten Eruptionsperiode würden anwenden lassen, namentlich aber auf diejenigen, welche örtlich zwischen jenen beiden so weit von einander entfernt liegenden Systemen angetroffen werden.

Ich habe daher eine Anzahl solcher Gebirgsarten von den Färöen und Island, die von Hrn. Prof. Bunsen zum Theil selbst dort gesammelt worden sind, auf dessen Veranlassung analysirt und diese Untersuchung auch noch auf einige Trachyte aus Ungarn ausgedehnt, die ich der Güte des Hrn. Prof. Glocker verdanke.

Bei diesen Analysen habe ich dieselbe Methode befolgt, nach welcher die in den »Processen der vulkanischen Gesteinsbildung« mitgetheilte Zusammensetzung der Isländischen Gebirgsarten ermittelt worden ist.

War das zu untersuchende Gestein feinkörnig, so wur-

den ungefähr 30 Gramm pulverisirt, durch Leinwand ge-
 beutelt und innig gemengt. War es dagegen grobkörnig
 oder porphyritisch, so wurden, um die durch zufälliges
 Vorwiegen Eines Gemengtheils entstehenden Ungenauig-
 keiten zu vermeiden, 60 bis 80 Gramm fein zerkleinert
 und von diesen etwa 15 Gramm auf die eben angegebene
 Weise behandelt. Von dem erhaltenen Pulver wurde 1,2
 bis 1,5 Gramm mit kohlensaurem Natron aufgeschlossen,
 in verdünnter Salzsäure gelöst und nach Abscheidung der
 Kieselerde aus der durchgelaufenen Flüssigkeit Eisenoxyd
 und Thonerde mit Ammoniak gefällt. Durch wiederholtes
 Decantiren und Aufgießen von luftfreiem kochenden Was-
 ser liefs sich die vom Niederschlage mechanisch eingeschlos-
 sene Flüssigkeit so weit verdünnen, dafs sie nur noch
 $\frac{1}{13000}$ der anfänglich darin befindlichen Salze, also höch-
 stens 0,0008 Gramm enthalten konnte. Der nun aufs Fil-
 ter gebrachte und noch einmal mit kochendem Wasser aus-
 gewaschene Niederschlag liefs sich vermittelst einer kleinen
 Feder leicht ohne das Filter zu verletzen in einen Platin-
 tiegel bringen, in welchen dann auch noch der in kochen-
 der concentrirter Salzsäure gelöste, auf dem Filter zurück-
 gebliebene Rest des Niederschlags, filtrirt wurde. Erst
 nachdem durch längere Digestion die salzsaure Lösung im
 Tiegel vollkommen klar geworden war, wurde die Thon-
 erde kochend durch chemisch reines Kali gelöst, das auf
 diese Art völlig thonerdefreie Eisenoxyd auf das ursprüng-
 liche Filter zurückgebracht und mit kochendem Wasser aus-
 gewaschen. Um bei dem Glühen der Thonerde die durch
 einen Rückhalt von Salmiak bedingte Bildung von flüch-
 tigem Chloraluminium zu vermeiden, wurde der aus der
 schwach angesäuerten Thonerde-Lösung mit Ammoniak und
 Schwefelammonium erhaltene Niederschlag nicht auf dem
 Filter, sondern auf die oben angegebene Weise durch De-
 cantation vollständig ausgewaschen; das von der Thonerde
 getrennte Eisenoxyd war nun leicht völlig von der noch
 darin zurückgehaltenen Kieselerde durch Glühen und Wie-
 derauflösen in Salzsäure zu trennen und durch nochmal-

ges Fällen mit Ammoniak und Abfiltriren konnte es fast ganz frei von Kalk und Magnesia erhalten werden, welche in Lösung blieben und mit der von Eisenoxyd und Thonerde abfiltrirten Flüssigkeit vereinigt wurden. Aus dieser schwach angesäuerten und eingedampften Lösung fielen durch Ammoniak noch geringe Quantitäten von Thonerde nieder, welche nach dem Auskochen des überschüssigen Ammoniaks rasch abfiltrirt und mit dem ersten Thonerdeniederschlag gemeinschaftlich gewogen wurden.

In dem Filtrat wurden Kalk und Bittererde auf die gewöhnliche Weise durch oxalsaures Ammoniak und phosphorsaures Natron getrennt.

Um die Silicate zur Bestimmung der Alkalien vollständig mit Flufssäure aufzuschliessen zu können, wurden gegen 0,5 bis 1 Grm. derselben mit Wasser angefeuchtet und vor dem Einsetzen in den zur Entwicklung der Flufssäure dienenden Bleikasten mit 8 bis 10 Tropfen Schwefelsäure versetzt. Nur durch diesen Zusatz von Schwefelsäure kann es vermieden werden, dass sich während der Einwirkung der Flufssäure auf der Oberfläche der Probe eine feste Rinde bildet, welche die weitere Einwirkung auf die darunter liegende Substanz verhindert. Schon nach 8 Tagen war das Silicat vollständig aufgeschlossen, so dass es sich nach dem Verdampfen der überschüssigen Schwefelsäure in Salzsäure ohne Rückstand löste. Aus dieser Lösung wurde die Schwefelsäure durch Chlorbaryum, Eisenoxyd und Thonerde, Kalkerde und überschüssiger Baryt durch Ammoniak, kohlenaures und oxalsaures Ammoniak zugleich gefällt, die Flüssigkeit eingedampft, geglüht, der Rückstand mit ein Paar Tropfen Wasser übergossen und dieselbe Fällung noch einmal wiederholt. Die von diesem letzten Niederschlage getrennte Flüssigkeit wurde abermals abgedampft, der durch Erhitzen von Salmiak befreite Rückstand zur Abscheidung der Magnesia mit Quecksilberoxyd geglüht, und endlich die von der Magnesia abfiltrirte Chlorkalium- und Chlornatrium-Lösung in einem Platintiegel mit etwas Salzsäure abgedampft, der erhaltene Rückstand gewogen und

das darin befindliche Chlorkalium durch Platinchlorid bestimmt.

Zu den Kohlensäurebestimmungen diente ein kleiner vor der Lampe geblasener Apparat, in welchem das Gas durch verdünnte Salzsäure ausgetrieben und durch atmosphärische Luft ersetzt wurde.

Die Wasser-Bestimmung geschah durch Glühen der abgewogenen Substanz, entweder in einem Glasröhrchen mit vorgelegtem Chlorcalciumrohr oder in einem Platintiegel.

Die Gesteine der Vulkanen-Periode zerfallen nach ihren petrographischen Charakteren in 3 Hauptgruppen: 1) In die trachytischen, 2) in die pyroxenischen und 3) in die palagonitischen Bildungen. — Zu den pyroxenischen Gesteinen gehört der Basalt, der Dolerit, der Leucitophyr, der Nephelin-Dolerit, so wie eine Reihe von Gesteinen, welche in Island, den Färöen und den schottischen Inseln unter dem Namen »vulkanischer Trapp« von den eigentlichen Basalten geschieden worden sind, wofür aber v. Leonhard den Namen Anamesit gebraucht hat. Diefs letztgenannte Gestein steht in Bezug auf die feinkörnige Mischung seiner Bestandtheile zwischen dem Basalt und Dolerit und unterscheidet sich von ersterem vorzüglich dadurch, daß es älter ist als dieser und am häufigsten entweder in großen Plateaus geschichtet, oder in Gängen und mächtigen Schichten in den Sedimentgesteinen vorkommt. Dabei fehlt der für den Basalt so charakteristische Olivin fast ganz darin. —

Die geologischen Verhältnisse der Färöen bieten die größte Aehnlichkeit mit denen Islands dar. Es lassen sich dort nach Forchhammer ¹⁾ 4 Hauptglieder unterscheiden: 1) Ein älterer feldspatharmer Trapp. 2) Ein jüngerer feldspathreicher, theils porphyritischer, theils mandelsteinartiger, theils dichter Trapp. 3) Ein beide Felsarten durchbrechendes basaltisches Gestein und 4) Ein palagonitischer Tuff,

1) Forchhammer in: »*Det kongelige Danske Videnshavnes Selskabs naturvidenskabelige og mathematiske Afhandlinger, II. Deel, p. 59.*»

der sich zwischen diese Gesteine einlagert und je nach den lokalen Verhältnissen eine bald zeolithische, bald pneumatolytische Metamorphose ¹⁾ erlitten hat.

Die Gesteine der Färöen, welche ich untersucht habe, stammen von einer auf der Insel Stromöe westlich von Thorshavn gelegenen Anhöhe. Es wechselt daselbst eine mächtige Schicht eines dichten, jüngeren Trapp-Gesteins mit zeolithischen Mandelsteinen und palagonitischem Tuff, welche nicht nur in ihren petrographischen Verhältnissen, sondern auch ihren Uebergängen nach vollkommene Uebereinstimmung mit den von Bunsen bei Silfrastadir in Island beobachteten Trapp- und Palagonit-Schichten zeigen. Der graue feste Trapp geht hier wie dort ganz allmählig in einen von Zeolithdrusen ganz erfüllten Mandelstein über, der sich nach unten hin durch ein thoniges und zerreibliches Gestein ohne erkennbare scharfe Gränze in palagonitischem Tuff verliert.

Die Handstücke, welche zu den Analysen verwandt wurden, stellen die Reihenfolge der Veränderungen von dem unzersetzten Trapp bis zu dem Palagonittuff dar. Das erste derselben, der unveränderte Trapp, ist eine körnig krystallinische Felsart mit kleinen Höhlungen, von mittlerer Härte, splittrigem Bruch und grünlichgrauer Farbe. Die Gemengtheile des Gesteins sind nicht deutlich zu erkennen, doch kann man hie und da die Spaltungsflächen des Feldspaths unterscheiden, die diesen jüngeren Trapp charakterisiren. Die Blasenräume sind bald leer, bald mit einem schwachen grünlichen Anfluge bekleidet, und oft theilweise mit einer grünen, leicht zerdrückbaren, thonigen Substanz erfüllt. In letzterem Falle liegt die ausfüllende Substanz stets nach Einer und derselben Richtung. — Das zweite Gestein, ein zeolithischer Mandelstein, hat eine feinkörnige Grundmasse, deren Bestandtheile nicht erkennbar sind, ist von einer Menge von Drusenräumen, in welchen sich Chabasit ausgeschieden hat, durchzogen, von grünlichbrauner Farbe, splittrigem Bruch und geringer Härte. —

1) Prozesse der vulkanischen Gesteinsbildung Islands S. 233 u. 239.

Die Analyse dieser beiden Gesteine gab folgendes Resultat.

I. Analyse. Unveränderter Trapp.

		Auf 100 u. wasserfreie Substanz berechnet.	Normalpy- roxenische Zusammen- setzung.
Kieselerde	49,40	49,95	48,47
Thonerde	14,42	31,03	30,16
Eisenoxydul	16,27		
Kalkerde	10,34	10,45	11,87
Magnesia	5,86	5,92	6,89
Kali	0,34	0,34	0,65
Natron	2,28	2,31	1,96
Wasser	2,41	100,00.	100,00.
	101,32.		

II. Analyse. Zeolithischer Mandelstein.

Kieselerde	46,65	49,27	48,47
Thonerde	14,66	30,92	30,16
Eisenoxydul	14,61		
Kalkerde	8,85	9,36	11,87
Magnesia	6,88	7,27	6,89
Kali	1,57	1,65	0,65
Natron	1,44	1,53	1,96
Wasser	6,76	100,00.	100,00.
	101,42.		

Man sieht daher, daß der unveränderte Trapp ganz mit der normalpyroxenischen Zusammensetzung übereinstimmt. Auch das zweite Gestein weicht nicht mehr von dieser Zusammensetzung ab, als sich bei der mit einer Pneumatolyse verbundenen Entstehungsweise desselben erwarten läßt. Man kann daraus den Schluß ziehen, daß diese Gesteinschicht wie bei Silfrastadir in Island durch eine zeolithische Metamorphose des angränzenden Palagonit-Tuffs entstanden ist. —

Das dritte, einige Zoll weiter nach der Palagonit-Tuffschicht hin, auftretende Gestein, welches durch seine roth-

braune Farbe und erdigthonige Beschaffenheit die deutlichste Spur einer schon weiter fortgeschrittenen Pneumatolyse an sich trägt, ist ganz mit Gängen und Drusen von derbem und krystallisirtem Chabasit und Desmin durchzogen. Selbst bei diesem in seiner petrographischen Zusammensetzung von dem nur wenige Zoll darüber liegenden Trapp völlig verschiedenen Gestein zeigen sich nur kleine Abweichungen von der normalpyroxenischen und palagonitischen Zusammensetzung, die sich leicht aus der ungleichförmigen Mischung der Gebirgsart und aus der pneumatolytischen Metamorphose erklären lassen, welche die zeolithische begleitete.

III. Analyse. Zeolithischer Mandelstein.

		Auf 100 u. wasserfr. Sub- stanz be- rechnet.	Normalpy- roxenische Zusammen- setzung.
Kieselerde	= 47,46	51,66	48,47
Thonerde	= 12,72	29,61	30,16
Eisenoxydul	= 11,49		
Kalkerde	= 8,58	9,35	11,87
Magnesia	= 5,63	6,13	6,89
Kali	= 1,00	1,09	0,65
Natron	= 1,98	2,16	1,96
Wasser	= 9,04	100,00.	100,00.
	100,90.		

Das 4te Gestein dieser Reihe ist ein veränderter palagonitischer Tuff, welcher durch die zersetzende Einwirkung des Wassers schon eine etwas thonige Beschaffenheit angenommen hat. Derselbe besteht aus Palagonit-Substanz, in welcher theils derbe zeolithische Massen, theils Körner von zersetztem pyroxenischen Gestein eingestreut sind. Der Bruch des Gesteins ist uneben bis erdig, die Farbe gräulichbraun. Es gleicht manchen Isländischen Palagonit-Tuffen auf das täuschendste. — Obgleich das Bindemittel und die Einschlüsse des Palagonit-Tuffs ein und dieselbe mit den normalpyroxenischen oder trachytopyroxenischen¹⁾ über-

1) Siehe: Prozesse der vulk. Gesteinsbild.

einstimmende Zusammensetzung zeigen, so wird man doch hier eine solche Uebereinstimmung nicht erwarten dürfen, da die Einschlüsse des untersuchten Gesteins bereits mehr oder weniger zersetzt sind. Seine Zusammensetzung ist folgende:

IV. Analyse. Zersetzter palagonitischer Tuff.

		Auf 100 n. wasserfreie Subst. be- rechnet.	Normalpyro- xenische Zu- sammen- setzung.
Kieselerde	= 40,69	50,56	48,47
Thonerde	= 15,31	35,73	30,16
Eisenoxydul	= 13,44		
Kalkerde	= 3,39	4,21	11,87
Magnesia	= 6,31	7,84	6,89
Kali	= 0,74	0,92	0,65
Natron	= 0,60	0,74	1,96
Wasser	= 20,00	100,00.	100,00.
		100,48.	

Vergleicht man beide Zusammensetzungen bei gleichem Thonerde- und Eisenoxydul-Gehalt, so zeigt sich eine Abnahme in den am meisten alkalischen Oxyden und in der Kieselerde bei dem Tuffgestein, ganz in der Weise, wie es eine durch Wassereinwirkung bedingte Metamorphose fordert. Dagegen zeigt das Bindemittel des Tuffs für sich durch Salzsäure aufgeschlossen schon eine viel größere Annäherung an die normale Zusammensetzung, wie die nachstehende im Laboratorium zu Marburg unter der Leitung des Hrn. Prof. Bunsen ausgeführte Untersuchung zeigt:

V. Analyse.

		Gefund. Sauerst.	Aus d. Pala- gonitformel berechn. Sauerst.
Kieselerde	= 36,98	19,45	17,3
Thonerde	= 6,59	6,21	8,6
Eisenoxydul	= 10,56		
Kalkerde	= 3,71	4,63	4,3
Magnesia	= 8,32		
Kali	= 0,19		
Natron	= 0,97		
Wasser	= 17,28		
Rückstand	= 15,40		
		100,00.	

Es zeigt sich also in dieser Reihenfolge von Gesteinen eine vollständige Uebereinstimmung mit den analogen Felsarten Islands, nicht nur in ihrer petrographischen Beschaffenheit und den übrigen äusseren Verhältnissen, sondern auch in ihrer chemischen Zusammensetzung. Dafs diese Uebereinstimmung keine lokale ist, wird auch noch durch eine Analyse Durocher's ¹⁾ bestätigt, welcher die nachstehende Durchschnittszusammensetzung für ein Trappgestein fand:

VI. Analyse.

		Auf 100 u. wasserfreie Subst. be- rechnet.	Normalpy- roxenische Zusammen- setzung.
Kieselsäure	= 46,80	48,33	48,17
Thonerde	= 14,40		
Eisenoxydul	= 11,99	30,14	30,16
Manganoxydul	= 2,80		
Kalkerde	= 10,16	10,49	11,87
Magnesia	= 9,53	9,84	6,89
Kali	}	1,19	2,61
Natron			
Wasser	= 3,00	100,00.	100,00.
		99,84.	

Viel einfacher als auf den Färöen gestalten sich die Verhältnisse der vulkanischen Gesteine weiter nach SO im nördlichen Irland und Schottland. Ein vulkanischer Trapp durchbricht hier auf weite Erstreckungen die älteren Gebirge und breitet sich über die meisten Schottischen Inseln aus, wo er so häufig jene weit und breit berühmte grossartige Säulenform zeigt, welche lange Zeit Gegenstand weitläufiger wissenschaftlicher Erörterungen gewesen ist. Der Riesendamm auf Irland, die Felsgrotten der Insel Staffa bestehen aus den riesenmässigen Säulen dieses Gesteins.

Von diesen älteren vulkanischen Gebirgsarten habe ich zwei der Analyse unterworfen. Das erste ist von einer

1) *Annales des Mines T. XIX: Sur les roches et les minéraux des îles Féröe par M. J. Durocher.*

Trapp-Säule des Giants Causeway in Irland; das Gestein ist in seiner Masse homogen und feinkörnig und hat ganz das Aussehen von Basalt, enthält aber keinen Olivin. Der Bruch ist flachmuschlig, die Härte sehr bedeutend, die Farbe schwarzgrün. Das zweite Gestein ist von der Fingalsböhle auf Staffa; dasselbe ist ebenfalls ganz homogen und auf dem Bruche feinkörnig, im Kleinen splittig, im Großen muschlig, von etwas geringerer Härte, grünlichschwarzer Farbe und mattem Ansehen. Die Zusammensetzung ist folgende:

VII. Analyse. Trapp von Giants Causeway.

		Auf 100 u. wasserfreie Substanz berechnet.	Nach der Formel be- rechnet.	
Kieselerde	= 52,13	52,64	52,64	
Thonerde	= 14,87	26,82	27,79	}
Eisenoxydul	= 11,40			
Manganoxydul	= 0,32			
Kalkerde	= 10,56	10,67	10,32	
Magnesia	= 6,46	6,53	5,91	
Kali	= 0,69	0,70	1,05	}
Natron	= 2,60	2,64	2,29	
Wasser	= 1,19	100,00.	100,00.	
		100,22.		

VIII. Analyse. Trapp der Fingalsböhle.

			Normalpyroxenische Zusammensetzung.	
Kieselerde	= 47,80	48,37	48,47	
Thonerde	= 14,80	28,29	30,16	}
Eisenoxydul	= 13,08			
Manganoxydul	= 0,09			
Kalkerde	= 12,89	13,04	11,87	
Magnesia	= 6,84	6,92	6,89	
Kali	= 0,86	0,87	0,65	
Natron	= 2,48	2,51	1,96	
Wasser	= 1,41	100,00.	100,00.	
		100,25.		

Sieht man von den unerheblichen Schwankungen ab, welche in den unvermeidlichen Fehlern der Analyse und den Ungleichheiten der Gesteinsmengung ihren Grund haben, so begegnet man auch hier wieder einer normalpyroxenischen oder trachytopyroxenischen Mischung. In dem Gesteine von Giants Causeway sind 5,76 Theile pyroxenischer mit 1 Theil trachytischer Masse zusammengetreten, während das andere Gestein fast vollständig mit der normalpyroxenischen Masse übereinstimmt. Es geht also hieraus ebenfalls hervor, daß auch dieses System chemisch aus derselben Quelle stammt, aus welcher die vulkanischen Bildungen Islands und der Färöen geflossen sind.

Ganz verschieden von den Erzeugnissen der Vulkanenperiode in den nördlichen Breiten stellen sich die trachytischen und basaltischen Bildungen Ungarns dar. Während dort die pyroxenischen Gebilde vorherrschen, sind in Ungarn mehr die trachytischen vertreten, obwohl auch die basaltischen dort nicht ganz fehlen. Das Trachyt-Gebirge tritt am nördlichen Rande der großen Ungarischen Ebene, am südlichen Abhange der Karpathen und zwar in 5 von einander isolirten Hauptgruppen auf, in denen Kraterbildungen und Lavaströme gänzlich fehlen. Beudant ¹⁾ unterscheidet in dem dortigen Trachyt 5 Varietäten: 1) den eigentlichen Trachyt, mit gelblicher und schlackiger Structur, 2) den Trachyt-Porphyr mit dichter Structur, 3) den Perlstein, 4) den Mühlsteinporphyr, 5) Conglomerate verschiedener Felsarten. — In weit geringerer Ausbreitung kommen die basaltischen Bildungen in Ungarn vor; sie fehlen fast ganz im nördlichen Theile des Landes, und treten erst am Plattensee, bei Fünfkirchen und an anderen Punkten auf.

Ich habe nur aus dem Trachyt-Gebirge Ungarns 3 Gebirgsarten untersucht: Die erste ist ein trachytisches, von Beudant »granitischer Trachyt« genanntes Gestein von Srezawnica, welches eine mehr oder weniger grobkörnige, feldspathige Grundmasse besitzt, in welcher sich so viel

1) Mineralogische und geognost. Reise durch Ungarn von E. L. Beudant.

Feldspath und Hornblende eingestreut befinden, dafs die Grundmasse fast ganz davon verdrängt wird. Das Gestein ist weifs und hellgrau gesprenkelt und sehr hart, und zeigt splittrigen bis unebenen Bruch. Die Hornblende darin ist von dunkelgrüner Farbe und hat auf den Spaltflächen Perlmutterglanz, während der Feldspath, von heller Farbe, Glasglanz bis Fettglanz zeigt. Das ganze Gestein ist mit kohlen-saurem Kalk durchzogen und braust daher mit Säuren schwach auf. — Das zweite Gestein, vom Berge Hrad bei Banow, hat eine von ganz feinen Poren durchzogene gleichförmige Grundmasse, in welcher sich keine einzelnen Bestandtheile mit bloßem Auge erkennen lassen; nur an einigen Punkten sieht man unter der Lupe Krystallblättchen von Feldspath. Diese Grundmasse hat eine bedeutende Härte, splittrigen Bruch, graue Farbe, eine rauhe Oberfläche und ein mattes Aussehen. Die kleinen Poren sind mit einem gelben Ueberzuge versehen, dessen Natur sich nicht erkennen läßt. In der Grundmasse liegen hie und da einzelne Krystalle von Hornblende, welche von schwarzer Farbe sind und deutliche Spaltflächen erkennen lassen, auf welchen sie Perlmutterglanz zeigen. Auch dieses Gestein enthält, obgleich es kein zersetztes Aussehen zeigt, etwas kohlen-sauren Kalk durch seine ganze Masse verbreitet, und gleicht in seinem Aeufseren mehreren trachytischen Felsarten Islands. — Das letzte Gestein aus dieser Reihe ist von Wissegrad bei Gran. Dasselbe hat eine röthliche Grundmasse, in welcher eine Menge kleiner Krystalle eingelagert sind. Die Grundmasse selbst ist hart und rau, von mattem, erdigen Aussehen und hat feinsplittrigen Bruch. Nur hie und da zeigt sie ganz kleine Drusenräume, in welchen etwas kohlen-saurer Kalk ausgeschieden ist. In der Grundmasse findet sich dunkler Glimmer, welcher einen röthlichen Schimmer zeigt, Feldspath von rother Farbe und hie und da auch Quarzkörner. Das ganze Gestein sieht aus, als ob es der Verwitterung schon etwas ausgesetzt gewesen wäre. Die Analysen dieser 3 Gebirgsarten gaben folgendes Resultat:

IX. Analyse. Trachyt von Sreżawnica.

		Auf 100, wasser- u. kohlen.-freie Subst. berechn.	Nach der Formel berechnet.
Kieselerde	= 58,11	57,29	57,29
Thonerde	= 17,26	22,64	25,18
Eisenoxydul	= 5,72		
Kalkerde	= 10,85	10,70	8,61
Magnesia	= 1,81	1,78	4,82
Kali	= 3,66	3,64	1,45
Natron	= 4,01	3,95	2,65
Wasser	= 1,23	100,00.	100,00.
Kohlensäure	= 0,33		
		102,98.	

Hier kommen auf 1 Theil trachytische 2,19 Theile pyroxenische Masse.

X. Analyse. Trachyt vom Berge Hrad bei Banow.

		Auf 100, wasser- u. kohlen.-freie Subst. berechn.	Nach der Formel berechnet.
Kieselerde	= 53,85	55,63	55,63
Thonerde	= 17,95	25,72	26,12
Eisenoxydul	= 6,94		
Kalkerde	= 8,33	8,60	9,22
Magnesia	= 6,47	6,68	5,21
Kali	= 7,34	1,39	1,30
Natron	= 1,91	1,98	2,52
Wasser	= 2,55	100,00.	100,00.
Kohlensäure	= 0,44		
		99,78.	

1 Th. trachytische Masse ist mit 2,93 pyroxenischer verschmolzen.

XI. Analyse: Trachyt von Wissegrad.

		Auf 100, wasser- u. kohlen.-freie Subst. berechnet.	Nach der Formel berechnet.
Kieselerde	= 58,49	60,27	60,27
Thonerde	= 17,86	25,08	23,49
Eisenoxydul	= 6,45		
Kalkerde	= 6,96	7,16	7,51
Magnesia	= 2,60	2,68	4,12
Kali	= 2,82	2,90	1,72
Natron	= 1,86	1,91	
Wasser	= 2,47	100,00.	2,89
Kohlensäure	= 0,22		4,61
	<u>99,73.</u>		

1 Theil trachytische Masse ist mit 1,38 pyroxenischer verschmolzen.

Sieht man auch hier von den durch die Fehlerquellen der Analyse, die Ungleichheit der Mengung und die etwas zersetzte Beschaffenheit des Gesteins bedingten Schwankungen ab, so stellt sich abermals eine befriedigende Uebereinstimmung der gefundenen Werthe mit der Berechnung heraus. Man sieht daher, daß die für Island und das armenische Hochland gefundenen Gesetze sich auch auf das Trachyt-Gebirge Ungarns anwenden lassen.

II. Plutonische Gesteine.

In der schon mehrfach angeführten Abhandlung »über die Prozesse der vulkanischen Gesteinsbildung Islands« hat Bunsen darauf hingewiesen, daß bei älteren plutonischen Bildungen ähnliche genetische Beziehungen herrschen könnten, wie bei den von ihm untersuchten vulkanischen, ja daß vielleicht alle plutonische und vulkanische Bildungen aus chemisch gleichen Quellen geflossen seyen. Dieser Gedanke war um so wahrscheinlicher, als nicht nur die mineralogisch so sehr verschiedenen Gebirgsarten Islands und des armenischen Hochlandes, sondern auch die der Färöen, des nördlichen Irlands und Ungarns eine vollkommen gleiche Durchschnittszusammensetzung zeigten.

Hierdurch geleitet, habe ich es unternommen, eine Anzahl älterer plutonischer Gesteine, die ich theils der Güte des Hrn Prof. Bunsen verdanke, theils selbst gesammelt habe, der Analyse zu unterwerfen. —

Es waren besonders zwei Fragen, deren Beantwortung ich mir zur Aufgabe machte:

1) Finden sich bei plutonischen Gesteinen, insbesondere den so sehr verbreiteten granitischen, ähnliche Uebereinstimmungen in der Durchschnittszusammensetzung, wie bei den vulkanischen? Sind auch hier unveränderliche Gesteinsquellen vorhanden, aus deren Zusammenschmelzen die granitischen Gesteine hervorgingen?

2) In welcher Beziehung stehen diese Gesteinsquellen zu den vulkanischen? Sind sie in ihrer Zusammensetzung verschieden von diesen, oder sind beide identisch?

Um diese Fragen zu beantworten, ist es nöthig die chemische Zusammensetzung der plutonischen Felsarten mit der aus der Theorie der vulkanischen Gesteinsbildung durch Rechnung sich ergebenden Zusammensetzung der trachtypyroxenischen Gesteine zu vergleichen. Es sollen deshalb neben die auf 100 und wasserfreie Substanz berechneten Analysen die Zahlen gesetzt werden, welche sich aus der von Bunsen für die vulkanischen Gesteine aufgestellten

Formel $\alpha = \frac{s-S}{s-\sigma}$ ergeben, worin α die Menge der normalpyroxenischen Masse bezeichnet, die mit 1 Theil trachtytischer Masse gemischt werden muß, um die Zusammensetzung eines solchen vulkanischen Mischungsgesteins zu erhalten, welches mit dem zu untersuchenden plutonischen Gestein in seinem Kieselerde-Gehalt übereinstimmt.

Wegen der großen Ausdehnung der granitischen Gebirgsmassen schien gerade dieses Gestein besonders geeignet, die chemische Zusammensetzung desselben genau zu ermitteln und sein Verhältniß zu den vulkanischen Bildungen zu studiren, da hier weniger die störenden Einflüsse fremder Gesteine zu befürchten waren. Es waren daher vor Allem die Granitmassen des Riesengebirges und der

Central-Karpathen, auf welche ich mein Augenmerk richtete; an die Gesteine dieser Gebirgsgruppen reihten sich dann noch einige Granite des Harzes und der Gegend von Heidelberg.

Im Riesengebirge zeigt sich der Granit sehr verbreitet, er erstreckt sich von Ost nach West von Kupferberg und Hirschberg über den ganzen Kamm bis nach Reichenberg an der Neifse, geht nach Norden zu in Granit-Gneifs, nach Süden zu in Glimmerschiefer über, und gränzt östlich an das Uebergangsgebirge. Ausserdem tritt er noch in vielen vereinzeltten Punkten theils im Glatzer Gebirge, theils in der Ebene auf.

Die von mir in dem chemischen Laboratorium zu Breslau analysirten schlesischen Granite gehören zum Theil der Ebene, zum Theil dem Kamme an. Die ersteren sind aus der Gegend von Strigau, woselbst sich an mehreren Punkten Granitmassen aus dem angeschwemmten Lande erheben. Nordwestlich von Strigau wird der Granit von Basalt ¹⁾ durchbrochen, der sich steil und kegelförmig zu mehreren Bergspitzen erhebt, worunter sich besonders der Kreuzberg auszeichnet. Die gröfsere Masse des dortigen Granits ist grobkörnig und wird an mehreren Stellen, besonders in einem Steinbruche zwischen Strigau und den Basaltbergen, von feinkörnigem Granit durchbrochen, der mit jenem grobkörnigen so fest verwachsen ist, dafs man leicht Handstücke schlagen kann, welche zur Hälfte aus dem Einen, zur Hälfte aus dem Andern bestehen. Derselbige grobkörnige Granit

1) Dieser Basalt hat folgende Zusammensetzung:

Kieselerde	= 44,85
Thonerde	= 17,56
Eisenoxydul	= 13,75
Manganoxydul	= 1,32
Kalkerde	= 12,83
Magnesia	= 9,74
Kali	= 0,90
Natron	= 0,24
Wasser	= 0,60
	<hr/> 101,79.

wird auch nördlich von Strigau am Streitberge anstehend gefunden, von welcher Lokalität auch der Granit No. XII. stammt. Es ist dieß ein grobkörniges, aus deutlich abge-
 schiedenem Feldspath, Quarz, Oligoklas und Glimmer be-
 stehendes Gestein. Der Feldspath, welcher bedeutend gegen
 die andern Gemengtheile vorherrscht, ist von weißer ins
 Graue geneigter Farbe, undurchsichtig, nirgends regelmäsig
 begränzt, auf den Spaltflächen stark glänzend; der Quarz,
 nächst dem Feldspath der am stärksten hervortretende Ge-
 mengtheil, besitzt eine graulich oder bräunlich weiße Farbe,
 und ist in Körnern oder kleineren körnigen Parteen in
 dem Gesteine enthalten; der Magnesiaglimmer fand sich in
 kleinen durch ihre schwarze Farbe und ihren Glanz deut-
 lich hervortretenden Blättchen meist ohne regelmäsig Be-
 gränzung in dem Gestein zerstreut. Während diese drei
 Gemengtheile in überwiegender Menge vorhanden waren,
 fand sich der Oligoklas nur in sehr geringer Quantität von
 grünlichweißer Farbe mit Fettglanz und der eigenthümli-
 chen Streifung auf der deutlichsten Spaltfläche; Kaliglim-
 mer war in den zur Analyse verwandten Stücken gar nicht
 vorhanden. Im Ganzen war die Mengung der Bestandtheile
 eine regelmäsig; um jedoch jeden Fehler, der durch die
 Grobkörnigkeit des Gesteins hätte entstehen können, zu
 vermeiden, wurden 800 Gramm davon fein pulverisirt, sehr
 innig gemengt und von diesen ein Theil zur Analyse ver-
 wandt. Das Gestein No. XIII. stammt von dem den vori-
 gen Granit durchbrechenden Ganggranit. Es ist sehr fein-
 körnig und fest, von graulichweißer Farbe und besteht aus
 einem sehr innigen und gleichförmigen Gemenge von Feld-
 spath, Quarz, Oligoklas und Magnesiaglimmer. Der Feld-
 spath fand sich in kleinen Körnern in dem Gestein und
 bildete die Hauptmasse desselben, neben ihm trat der Quarz
 in graulichweißen Körnern hervor, während Magnesiaglim-
 mer von schwarzer Farbe in verhältnißmäsig großer Menge
 durch die ganze Masse verbreitet war, und dem Gestein
 eine dunklere Farbe ertheilte. Oligoklas war nur sehr
 selten, Kaliglimmer gar nicht sichtbar.

XII. Analyse. Grobkörniger Granit von Strigau.

		Auf 100 u. wasserfr. Subst. berechnet.	Nach d. Formel berechnet.	
Kieselerde	= 73,13	74,49	74,49	
Thonerde	= 12,49	12,72		
Eisenoxydul	= 2,58	2,63	15,93	15,46
Manganoxydul	= 0,57	0,58		
Kalkerde	= 2,40	2,44		2,25
Magnesia	= 0,27	0,28		0,79
Kali	= 4,13	4,21	6,86	3,00
Natron	= 2,61	2,65		
Wasser	= 0,53	100,00.		100,00.
		98,71.		

XIII. Analyse. Feinkörniger Granit von Strigau.

Kieselerde	= 71,20	71,97	71,97	
Thonerde	= 12,81	12,95		
Eisenoxydul	= 4,54	4,59	17,93	16,89
Manganoxydul	= 0,39	0,39		
Kalkerde	= 2,02	2,04		3,18
Magnesia	= 0,35	0,36		1,38
Kali	= 4,76	4,81	7,70	2,77
Natron	= 2,86	2,89		
Wasser	= 0,43	100,00.		100,00.
		99,36.		

Diese beiden Gesteine, von denen Eines das Andere gangförmig durchsetzt, haben in ihrer Durchschnittszusammensetzung eine große Aehnlichkeit mit einander, und unterscheiden sich nur in ihrem Kieselsäure- und Eisenoxydul-Gehalt. Vergleicht man nun die Resultate der Analyse mit den nach der Formel berechneten Zahlen, so zeigt sich hier eine merkwürdige Uebereinstimmung zwischen diesen granitischen Felsarten und den trachtypyroxenischen Gesteinen, welche wie in No. XII. aus 1 Theil trachytischer auf 0,083 pyroxenischer Substanz, und wie in No. XIII. aus 1 Theil trachytischer und 0,2 pyroxenischer Substanz bestehen.

Eine noch grössere Uebereinstimmung zeigt sich bei einem von der Nordostseite der kleinen Sturmhaube (auf der Mitte des Kammes) stammenden Gesteine, welches aus einem sehr feinkörnigen, innigen Gemenge von Feldspath, Oligoklas und Quarz besteht, in welchem nur hie und da einzelne schwarze Punkte liegen, die wahrscheinlich Hornblende sind, während der Glimmer ganz zu fehlen scheint. Der Feldspath ist hier von rother Farbe und giebt dadurch, dafs er der vorwaltende Bestandtheil ist, dem Gestein eine röthliche Färbung, der Oligoklas, dem Feldspath an Menge nur wenig nachstehend, unterscheidet sich von diesem nicht nur durch die ihm eigenthümliche Streifung auf den Spaltflächen, sondern auch durch seine weisse oder graulichweisse Farbe. Der Quarz findet sich in einzelnen graulich oder bräunlichweissen abgerundeten Körnern in der ganzen Masse verbreitet.

XIV. Analyse. Granit von der kleinen Sturmhaube.

		Auf 100 u. wasser-	Nach d. Formel	
		freie Subst. berechn.	berechnet.	
Kieselerde	= 76,02	76,81	76,67	
Thonerde	= 12,71	12,84		
Eisenoxydul	= 1,25	1,27	14,52	14,23
Manganoxydul	= 0,31	0,31		
Kalkerde	= 1,20	1,21		1,44
Magnesia	= 0,14	0,14		0,28
Kali	= 4,90	4,95	7,42	3,20
Natron	= 2,44	2,47		4,18
Wasser	= 0,48	100,00.		100,00.
	99,45.			

Dieses Gestein stimmt vollkommen mit der normaltrachytischen Zusammensetzung überein, und entspricht daher wie die kieselerdereichsten trachytischen Gesteine Islands einem Gemenge aus zweifachsauren Thonerde- und Alkali-Silicaten, in denen Kalk, Magnesia und Eisenoxydul fast ganz zurücktreten.

Es geht aus diesen drei Analysen hervor, dafs die Gra-

nite des Riesengebirges wirklich eine Uebereinstimmung in ihrer Zusammensetzung mit gewissen vulkanischen Gesteinen zeigen, derart, daß sich hier nicht nur die kieselerde-reichsten Endglieder, sondern auch Mischlingsgesteine wiederfinden, die entstanden sind aus dem Zusammenschmelzen zweier Gesteinsquellen, welche den bei der vulkanischen Gesteinsbildung thätigen Quellen vollkommen entsprechen.

Ebenso wie in Schlesien finden sich auch in den Central-Karpathen (des Tatra) ausgedehnte Granit-Bildungen, welche den ganzen von Ost nach West sich erstreckenden Höhenkamm dieses Gebirges zusammensetzen, und häufig Uebergänge in Gneifs und Glimmerschiefer zeigen.

Von diesen Graniten standen mir 3 Exemplare, welche Hr. Prof. Bunsen von dort mitgebracht hat, zur Verfügung. Das erste derselben (No. XV) stammt vom Meer-
 auge im Fischseethale am nördlichen Abhange des Tatra-Gebirges; es ist ein ziemlich grobkörniges aus Feldspath, Oligoklas, Quarz, Magnesia- und Kali-Glimmer bestehendes Gestein, in welchem der Feldspath, von weißer bis grünlichweißer Farbe und deutlicher Spaltbarkeit, Perlmut-
 terglanz zeigt, der Oligoklas an Farbe, nur wenig von dem Feldspath verschieden, von diesem sich nur durch die Strei-
 fungen auf der deutlichsten Spaltfläche unterscheidet. Feld-
 spath und Oligoklas sind in ziemlich gleicher Menge vor-
 handen; untergeordnet tritt der Quarz in graulichweißen
 und glasglänzenden Körnern auf. Der Magnesia-Glimmer
 ist stets nur von grüner oder grünlichschwarzer Farbe, und
 findet sich in ziemlich bedeutender Menge in kleinen Blätt-
 chen durch das ganze Gestein verwachsen, während der
 Kali-Glimmer, von silberweißer und graulichweißer Farbe,
 in etwas geringerer Menge sich vorfindet.

XV. Analyse. Granit ¹⁾ vom Meerauge im Fischacethale.

		Auf 100 u. wasser-		Nach d. Formel
		freie Substanz		berechnet.
		berechnet.		berechnet.
Kieselerde	= 69,31	69,25		69,25
Thonerde	= 16,40	16,37	}	20,70 18,42
Eisenoxydul	= 4,30	4,30		
Manganoxydul	= 0,03	0,03		
Kalkerde	= 3,06	3,06		4,19
Magnesia	= 0,83	0,83		2,02
Kali	= 2,87	2,87		2,53
Natron	= 3,29	3,29		3,59
Wasser	= 0,84	100,00.		100,00.
		100,93.		

Das zweite Handstück ist aus dem kleinen Kohlbachthale (Fünf-Seen) am östlichen Theile des Südabhanges des Tatra-Gebirges, und bildet eine ziemlich grobkörnige aber gleichmäfsig gemengte Felsart, worin der in überwiegender Menge vorhandene, weifs gefärbte mit deutlichen Spaltflächen versehene Feldspath in verhältnismäfsig kleineren oder gröfseren Absonderungen vertheilt ist, zwischen welchen, mehr untergeordnet, der schwach grünlich gefärbte Oligoklas und der Quarz zu sehen ist, der in einzelnen graulichweissen Körnchen in der Masse hervortretend, oft in die gröfseren Feldspathindividuen eingelagert zu seyn scheint. Der Magnesia-Glimmer ist nur von dunkelgrüner Farbe und in ziemlich bedeutender Menge vorhanden, während der Kali-Glimmer in vielen kleinen graulich- oder gelblichweissen Blättchen zu sehen ist. Beide Glimmerarten scheinen ungefähr in gleicher Menge in dem Gestein vorhanden zu seyn.

1) Dieses und die folgenden Gesteine sind im chemischen Laboratorium zu Heidelberg analysirt worden.

XVI. Analyse. Granit aus dem kleinen Kohlbachthale.

		Auf 100 u. wasser- freie Substanz be- rechnet.	Nach d. Formel berechnet.	
Kieselerde	= 68,38	68,35		68,35
Thonerde	= 17,87	17,86	} 21,13	18,94
Eisenoxydul	= 2,40	2,40		
Manganoxydul	= 0,85	0,85		
Kalkerde	= 3,12	3,12		4,52
Magnesia	= 0,85	0,85		2,23
Kali	= 2,99	2,99		2,44
Natron	= 3,58	3,58		3,52
Wasser	= 0,80	100,00		100,00.
		100,84.		

Das dritte Handstück stammt aus dem Völkerthal, am mittleren Theile des südlichen Abhanges des Tatra. Es ist ein grobkörniges Gestein, dessen Gemengtheile weniger gleichmäßig vertheilt sind, als bei den vorigen Graniten, weshalb auch hier, um eine innigere Mengung hervorzubringen, eine grössere Quantität fein pulverisirt wurde. Der Feldspath in diesem Granit ist von weißer Farbe, durch seinen Glanz vorzüglich in grösseren Individuen deutlich hervortretend, bildet den vorwaltenden Gemengtheil und läßt sich leicht von dem ebenfalls in großer Menge vorhandenen Oligoklas dadurch unterscheiden, daß dieser eine grünlichweiße Farbe, und auf den Spaltflächen die eigenthümliche Streifung zeigt. Zuweilen sieht man in den grösseren Feldspathindividuen krystallinische Körnchen von Oligoklas liegen. Der Quarz, theils in einzelnen Körnern, theils in grösseren körnigen Aussonderungen vorkommend, ist von graulichweißer Farbe und steht an Menge dem Oligoklas nur wenig nach. Magnesia-Glimmer, stets in grün gefärbten Schüppchen und Kaliglimmer in kleinen graulichweißen stark glänzenden Blättchen, sind in geringerer Menge vorhanden.

XVII. Granit vom Völkerthal.

		Auf 100 u. wasser- freie Subst. berechn.	Nach d. Formel berechnet.	
Kieselerde	= 71,46	71,92	71,92	
Thonerde	= 15,57	15,67		
Eisenoxydul	= 1,81	1,82	17,58	16,92
Manganoxydul	= 0,09	0,09		
Kalkerde	= 1,43	1,44		
Magnesia	= 0,58	0,59		3,18
Kali	= 6,39	6,43	8,47	2,78
Natron	= 2,03	2,04		
Wasser	= 0,76	100,00.		
		100,12.	100,00.	6,60

Auch bei diesen Gesteinen der Central-Karpathen zeigt sich wiederum eine auffallende Uebereinstimmung mit den vulkanischen Gesteinen, die wie in No. XV. auf 1 Theil trachytische 0,357 pyroxenische Substanz, oder wie in No. XVI. auf 1 Theil trachytische 0,419 pyroxenische und wie in No. XVII. auf 1 Theil trachytische 0,202 pyroxenische Substanz enthalten. Die hierdurch vertretene Reihe nähert sich also schon etwas mehr der normalpyroxenischen Zusammensetzung. —

Die Gesteine, aus welchen der Harz zum größten Theile besteht, sind ältere neptunische Bildungen, deren Schichten durch plutonische Gesteine durchbrochen, gehoben und vielfach verändert worden sind. Zu den letzteren gehört vorzugsweise der Granit, der sich zu den bedeutendsten Höhen erhebt, und in zwei Gruppen gesondert erscheint, deren eine das Brockengebirge zusammensetzt, während die andere von der Victorshöhe (Ramberg) bis über die Rofstrappe hinaus sich erstreckt. — Die Granite, welche ich der Analyse unterwarf, stammen von dem nördlichen Rande der großen Granitgruppe des Brockens; der erste derselben wird im Holzemmenthale oberhalb Wernigerode anstehend gefunden, und stellt ein feinkörniges, sehr inniges Gemenge aus Feldspath, Quarz und Glimmer dar, in welchem nur sehr selten einzelne Feldspathkrystalle ausgeschie-

den sind. Der Feldspath ist hier mehr oder weniger bräunlichgrau gefärbt, was auf eine schwache Verwitterung hinweist, wodurch denn auch dem ganzen Gestein eine bräunliche Färbung ertheilt wird; er ist aber im Bruche noch ganz frisch und zeigt auf den Spaltflächen Glasglanz bis Perlmutterglanz. Der Quarz findet sich in graulich- oder röthlichweißen Körnern zwischen den Feldspathindividuen vertheilt, während der Magnesia Glimmer in Täfelchen von rein schwarzer Farbe in nicht sehr großer Menge verbreitet ist. — Oligoklas konnte in dem zur Analyse verwandten Handstücke nicht gefunden werden, ist also entweder gar nicht, oder nur in sehr geringer Menge in dem Gestein vorhanden; ebenso fehlt der Kali-Glimmer gänzlich.

XVIII. Analyse. Granit aus dem Holzemmenthale.

		Auf 100 u. wasser- freie Subst. berechn.	Nach der Formel berechnet.	
Kieselerde	=	71,93	72,29	72,29
Thonerde	=	12,89	12,95	
Eisenoxydul	=	5,56	5,58	} 18,63 16,70
Manganoxydul	=	0,10	0,10	
Kalkerde	=	1,81	1,83	3,02
Magnesia	=	0,47	0,48	1,29
Kali	=	4,88	4,90	} 6,77 2,80
Natron	=	1,86	1,87	
Wasser	=	0,49	100,00.	3,90 } 6,7
		99,99.		100,00.

Der zweite Granit des Harzes ist von der Plefsburg in der Nähe des Ilsensteins und bildet ein ziemlich feinkörniges, graubraun gefärbtes Gestein, worin der vorwaltende Feldspath von graulichweißer Farbe an einigen Stellen einer ganz schwachen Verwitterung ausgesetzt gewesen zu seyn scheint, da er zuweilen mit einem ganz feinen bräunlichen Ueberzuge bedeckt ist, während er auf dem Bruche noch frisch ist, deutliche Spaltflächen und auf diesen Perlmutterglanz zeigt. Der Quarz, nächst dem Feldspath der vorherrschende Gemengtheil, bildet kleine graulich-

lichweise gefärbte Körner. Der Magnesia-Glimmer hat eine schwarze oder bräunlichschwarze Farbe, und tritt nur in geringer Menge hervor. In noch kleinerer Menge findet sich Oligoklas von grünlichweißer Farbe hier und da in ganz vereinzelt Individuen. Kali-Glimmer ist gar nicht vorhanden.

XIX. Analyse. Granit von der Pflebsburg.

		Auf 100 u. wasser- freie Subst. berechn.	Nach d. Formel berechnet.	
Kieselerde	= 73,41	73,96	73,96	
Thonerde	= 14,87	14,99		
Eisenoxydul	= 1,73	1,74	16,93	15,75
Manganoxydul	= 0,20	0,20		
Kalkerde	= 1,79	1,80		2,43
Magnesia	= 0,34	0,35		0,91
Kali	= 4,33	4,36	6,96	2,97
Natron	= 2,58	2,60		
Wasser	= 0,57	100,00.		3,98
		99,82.		100,00.

Abgesehen von den aus der Ungleichförmigkeit der Mengung und den unvermeidlichen Fehlern der Analyse hervorgehenden Schwankungen, zeigt sich auch hier wiederum das Gesetz, welches für die vulkanischen Gesteine gültig ist, vertreten, so daß No. XVIII. einem vulkanischen Gesteine entspricht, welches auf 1 Theil trachytische 0,18 Theile pyroxenische Substanz enthält, während das Gestein No. XIX. mit einem vulkanischen Mischlingsgestein übereinstimmt, welches aus dem Zusammenschmelzen von 1 Theil trachytischer mit 0,10 Theilen pyroxenischer Substanz entstanden ist.

Endlich ist es noch ein granitisches Gestein von der Bergstrasse, welches der Analyse unterworfen wurde. — Der Granit tritt hier an dem westlichen Rande des Odenwaldes hervor, erhebt sich zu bedeutender Höhe, wird im Osten von buntem Sandstein bedeckt und tritt dann weiter südlich im Neckarthale bei Heidelberg wieder hervor. Von

hier ist auch das zur Analyse verwandte Handstück und zwar von einem am linken Neckarufer oberhalb Heidelberg gelegenen Steinbruche, in welchem ein porphyritischer Gebirgsgranit sowohl von dem jüngeren feinkörnigen, als auch von dem grobkörnigen jüngsten Ganggranit durchbrochen wird ¹⁾. Ich entnahm das zu untersuchende Gestein von jenem feinkörnigen Ganggranit, welcher hier eine gleichmäfsig gemengte aus Feldspath, Quarz, Kali-Glimmer und Turmalin bestehende Felsart bildet. Der Feldspath ist von röthlicher und graulichweifser Farbe und bildet den vorwaltenden Gemengtheil; der Quarz findet sich in grofser Menge sehr innig mit Feldspath verwachsen in kleinen fettglänzenden hell gefärbten Körnern; der Kali-Glimmer liegt in ganz kleinen Blättchen durch die ganze Masse zerstreut, während Magnesia-Glimmer und Oligoklas in dem Gemenge nicht zu finden waren.

Neben diesen wesentlichen Gemengtheilen war aber noch Turmalin in verhältnifsmäfsig grofser Menge darin vorhanden, besonders deutlich dadurch, dafs das hell gefärbte feinkörnige Gestein die schwarzen Turmalin-Nadeln klarer hervortreten liefs. Diese Nadeln waren minder gleichmäfsig durch die ganze Masse vertheilt wie die anderen Mineralien, indem sie oft in gröfseren Gruppen beisammenstanden.

XX. Analyse. Granit von Heidelberg.

		Auf 100 u. wasser- freie Subst. berechn.	Nach d. Formel berechnet.	
Kieselerde	= 72,11	73,30	73,30	
Thonerde	= 15,60	15,85	17,68	16,14
Eisenoxydul	= 1,53	1,56		
Manganoxydul	= 0,26	0,27		
Kalkerde	= 1,26	1,28		2,68
Magnesia	= 0,34	0,35		1,06
Kali	= 5,00	5,08	7,39	2,90
Natron	= 2,27	2,31		
Wasser	= 0,83	100,00.		3,92
		99,20.		6,82

1) Beiträge zur Geologie der Gegend von Heidelberg von Gustav Leonhard.

Auch dieses Gestein zeigt in seiner Durchschnittszusammensetzung dieselben Mengenverhältnisse der Bestandtheile, wie die entsprechenden vulkanischen Gesteine, so zwar, daß es mit einem aus 1 Theil trachytischer und 0,135 pyroxenischer Substanz bestehenden vulkanischen Mischlingsgestein in seiner Zusammensetzung übereinstimmt.

Bei allen bisher angeführten Analysen mußte, außer anderen unbedeutenden Schwankungen, der durchgängig zu geringe Magnesia-Gehalt auffallen; allein es sind mehrere Gründe vorhanden, aus denen sich eine solche Differenz erklären läßt. Zum Theil liegt diese Differenz innerhalb der Schwankungen, denen jeder Bestandtheil bei der Analyse eines so grobkörnigen und ungleichförmig gemengten Gesteins wie der Granit unterworfen ist; anderntheils kann sie ihren Grund in einer durch Temperatur- und Druckverhältnisse hervorgerufenen ungleichen Ausscheidung der einzelnen Gemengtheile haben ¹⁾. Ferner sind die Mittelzahlen für die Zusammensetzung der Normaltrachytischen und Normalpyroxenischen Gesteine aus einer Anzahl von Analysen genommen, die selbst mehr oder weniger von der Mittelzahl abweichen und besonders bei den Mengenverhältnissen der Magnesia größeren Schwankungen unterworfen sind, so daß die in der normaltrachytischen Zusammensetzung 0,28 Proc. betragende Menge dieses Bestandtheils aus Zahlen genommen ist, die zwischen 0,03 und 0,76 schwanken, es ist deshalb die Mittelzahl aus diesen so sehr von einander abweichenden Werthen keine ganz genaue, was bei der Vergleichung der obigen Analysen mit den berechneten Werthen wohl zu berücksichtigen ist. Der Hauptgrund dieser Schwankungen und Differenzen im Gehalte der Magnesia ist aber wohl der, daß ihre Bestimmung nicht mit der Genauigkeit vorgenommen werden kann, wie die der andern Bestandtheile; besonders aber tritt dies bei den Graniten deshalb hervor, weil hier die Menge der Magnesia eine so sehr geringe ist und dadurch eine genaue Bestimmung noch mehr erschwert wird.

1) Prozesse der vulkan. Gesteinsbildung Islands Seite 203.

Die Schwankungen in den Mengenverhältnissen der beiden Alkalien sind nicht auffallend, da sie sich auch bei den vulkanischen Gesteinen Islands wiederfinden.

Auf den Fluor-Gehalt der Granite konnte keine Rücksicht genommen werden, da derselbe zu unbedeutend war.

Nachdem es auf diese Weise als erwiesen betrachtet werden kann, daß die Granite des Riesengebirges, der Karpathen u. s. w. theils mit den eigentlichen trachytischen Bildungen, theils mit Mischlingsgesteinen übereinstimmen, die sich aber in ihrer Zusammensetzung mehr den trachytischen Gesteinen nähern, indem ihr Kieselerde-Gehalt nicht unter 68 Proc. herabgeht, so mußte es wahrscheinlich erscheinen, daß in den älteren plutonischen Perioden Gesteine müssen existirt haben, welche die normalpyroxenischen vertretend, mit den Kieselerde-reichsten Graniten (den Repräsentanten der normaltrachytischen Gesteinsmasse) nach denselben Gesetzen wie die beiden Endglieder der vulkanischen Gesteinsreihe zu Mischlingsgesteinen zusammenschmolzen.

Um nun in der Reihe der plutonischen Gesteine solche zu finden, welche die pyroxenischen Gesteine vertreten konnten und bei der plutonischen Gesteinsbildung thätig waren, so mußten besonders diejenigen Gesteine ins Auge gefaßt werden, welche sehr wenig oder gar keinen Quarz, dagegen andere Kalk- und Magnesia-reiche Mineralien enthalten. Dergleichen Gesteine sind die Diorite, Syenite und andere Hornblende-Gesteine, und ich habe deshalb eine kleine Zahl solcher Gebirgsarten der Analyse unterworfen und hoffe dieselbe durch spätere Analysen noch vermehren zu können.

Das erste dieser Gesteine stammt von der Bergstrasse, wird in einem Steinbruche zwischen Zwingenberg und dem Melibocus anstehend gefunden und durchsetzt hier ein ebenfalls analysirtes (No. XXII.) feinkörniges Hornblende-Gestein. Es bildet einen ziemlich grobkörnigen Diorit, bestehend aus Feldspath, Oligoklas, Quarz und Hornblende. Der Feldspath ist von weißer Farbe, aber nur in geringer

Menge vorhanden; vorherrschend ist der Oligoklas, welcher von weißer, röthlich- und grünlichweißer Farbe, deutliche Spaltflächen und auf diesen die charakteristischen Streifungen zeigt. Auch der Quarz tritt mehr untergeordnet in hell gefärbten glasglänzenden Körnern hervor. Glimmer ist hier gar nicht vorhanden, dagegen Hornblende in großer Menge; sie ist von dunkelgrüner Farbe und bildet nicht einzelne Krystalle, sondern ist in kleinen Parthien ziemlich gleichmäßig durch die ganze Gesteinsmasse verbreitet, und zeigt auf den Spaltflächen Perlmutterglanz. — An den Berührungsstellen dieses Gesteins mit dem weiter unten zu beschreibenden feinkörnigen Hornblende-Gestein sind beide scharf begränzt, ohne in einander überzugehen; sie bilden dabei eine so fest zusammenhängende ununterbrochene Masse, daß man leicht Stücke schlagen kann, die zur Hälfte aus grobkörnigem Diorit, zur Hälfte aus feinkörnigem Hornblende-Gestein bestehen.

XXI. Analyse. Grobkörniger Diorit von Melibocus.

		Auf 100 u. wasser- freie Subst. berechn.	Nach d. Formel berechnet.	
Kieselerde	= 68,27	67,86	67,86	
Thonerde	= 14,35	14,27	17,75	19,22
Eisenoxydul	= 3,50	3,48		
Kalkerde	= 3,35	3,33		4,71
Magnesia	= 3,79	3,77		2,36
Kali	= 5,54	5,50	7,29	2,12
Natron	= 1,80	1,79		
Wasser	= 1,18	100,00.		3,43
				5,85
		101,78.		

Das zweite dieser Gesteine ist ein Hornblende-Gestein und stammt von dem schon oben (bei No. XXI.) angeführten Steinbruche zwischen Zwingenberg und dem Melibocus und wird hier von dem vorhergenannten Diorit durchsetzt. Es bildet ein feinkörniges Gemenge von Hornblende und einem andern Mineral von weißer Farbe, worin die Hornblende von grünlichschwarzer bis dunkelschwarzer Farbe

ist und in feinen, kleinen Nadeln sich durch die ganze Gesteinsmasse verbreitet. Unter der Lupe erkennt man deutlich die perlmutterglänzenden Spaltflächen der Hornblende und die ihnen eigenthümlichen Streifungen. Zwischen diesen Hornblendenadeln erscheint in ganz kleinen Körnern von graulich- und bläulichweißer Farbe ein anderes Mineral, welches auf seiner Oberfläche matt und ohne deutliche Spaltbarkeit ist. Das Gemenge ist zu feinkörnig, als daß dieses Mineral genauer bestimmt werden könnte. Neben diesen beiden Gemengtheilen findet sich hie und da auch noch fein eingesprengter Eisenkies von gelber Farbe. — Das ganze Gestein hat eine grünlichgraue Farbe, großsplitttrigen bis unebenen Bruch und zeichnet sich durch große Zähigkeit beim Zerschlagen und Zerreiben aus.

XXII. Analyse. Hornblendegestein von Melibocus.

		Auf 100 u. wasser- freie Subst. berechn.	Nach d. Formel berechnet.
Kieselerde	= 55,02	55,48	55,48
Thonerde	= 19,32	19,48	27,56 26,21
Eisenoxydul	= 7,51	7,57	
Manganooxydul	= 0,51	0,51	
Kalkerde	= 8,52	8,60	9,27
Magnesia	= 4,33	4,37	5,24
Kali	= 1,21	1,22	1,28
Natron	= 2,75	2,77	2,52
Wasser	= 0,97	100,00.	100,00.
		100,14.	

Das dritte dieser Gesteine ist ein Syenit von Blansko in Mähren und bildet ein sehr innig gemengtes, aus Feldspath, Oligoklas, Quarz, Magnesia-Glimmer und Hornblende bestehendes, Gestein von splittrigem Bruche und sehr zäher Beschaffenheit. Der feldspathige Gemengtheil ist von weißer und grünlichweißer Farbe und deutlicher Spaltbarkeit; auf den Spaltflächen konnten bei einigen Körnern unter der Lupe Streifungen wahrgenommen werden, bei andern aber war dieß nicht möglich, obgleich die Spaltfläche deut-

lich sichtbar war; es ist deshalb wahrscheinlich, daß hier Feldspath und Oligoklas neben einander vorhanden sind. Die Hornblende ist von grünlichschwarzer Farbe, lebhaftem Perlmutterglanz auf den Spaltflächen und findet sich in kleinen körnigen Massen in dem Gesteine verbreitet. Der Magnesia-Glimmer ist in bedeutender Menge und zwar in ganz kleinen Täfelchen von schwarzer Farbe in der Gesteinsmasse vorhanden, leicht erkennbar an seiner deutlichen Spaltbarkeit. Nur spärlich kommen hie und da kleine Quarzkörnchen vor, die an ihrem in den Fettglanz geneigten Glasglanz leicht zu erkennen waren. Außerdem fanden sich an mehreren Stellen kleine Aussonderungen von braunem Granat, die sich durch ihre Härte auszeichneten.

XXIII. Analyse. Syenit von Blansko.

		Auf 100 u. wasser- freie Subst. berechn.	Nach d. Formel berechnet.	
Kieselerde	= 61,72	62,67	62,67	
Thonerde	= 13,57	13,79	21,39	22,13
Eisenoxydul	= 7,16	7,27		
Manganoxydul	= 0,33	0,33		
Kalkerde	= 5,88	5,97		6,62
Magnesia	= 3,33	3,38		3,56
Kali	= 3,37	3,42	6,59	1,94
Natron	= 3,12	3,17		
Wasser	= 0,95	100,00.		3,08
		99,43.		100,00.

Man sieht hier leicht aus der Vergleichung der Analysen mit den Berechnungen, daß diese Gesteine vollständig mit vulkanischen Mischlings-Gesteinen übereinstimmen, und daß sie den normalpyroxenischen Gesteinen viel näher stehen, als die Granite, so zwar, daß No. XXI. einem Gemenge von 1 Theil trachytischer mit 0,45 pyroxenischer, das Gestein No. XXII. einem Gemenge von 1 Theil trachytischer mit 3,02 Theilen pyroxenischer Substanz, das Gestein No. XXIII. endlich einem Gemenge aus nahezu gleichen Theilen (1 : 0,98) trachytischer und pyroxenischer Substanz

entspricht. Es hat sich nun hierdurch erwiesen, daß die genannten Hornblende-Gesteine die von den Granitischen Gesteinen begonnene Reihe von Mischlings-Gesteinen fortsetzen, allein keines dieser Gesteine fiel mit der Normalpyroxenischen Masse selbst zusammen. — Daß es aber Hornblende-Gesteine giebt, welche der normalpyroxenischen Zusammensetzung sehr nahe stehen, ja dieselbe sogar vertreten, geht aus einer Analyse hervor, welche Bischof ¹⁾ von einem Hornblende-Gestein von Hartmannsgrün in Böhmen geliefert hat:

Hornblendegestein von Hartmannsgrün.

			Normalpyroxenische Zusammensetzung.
Kieselerde	= 48,62		48,47
Thonerde	= 20,19	} 31,12	30,16
Eisenoxydul	= 10,93		
Kalkerde	= 11,93		
Magnesia	= 1,90		6,89
Kali	= 1,27	} 3,58	0,65
Natron	= 2,31		
	97,15.		100,00.

Alle Bestandtheile dieses Gesteins stimmen mit der normalpyroxenischen Zusammensetzung vollkommen überein, mit Ausnahme der Magnesia, deren Menge auch hier viel zu gering ist, was vielleicht zum großen Theil von der Schwierigkeit herrührt, diesen Körper genau zu bestimmen; es ist dieß um so wahrscheinlicher, da hier bei der Analyse ein bedeutender Verlust muß stattgefunden haben und das Gestein als Hornblende-Gestein einen viel größeren Magnesia-Gehalt erwarten läßt.

Aus dem bisher Angeführten geht somit hervor, daß auch in den älteren Perioden zwei Gesteinsquellen thätig waren, von welchen die eine mit der normaltrachytischen, die andere mit der normalpyroxenischen Zusammensetzung zusammenfällt; daß ferner aus dem Zusammenschmelzen

1) Chemische und physik. Geologie, Bd. II, S. 930.

dieser beiden Endglieder gewisse plutonische Gesteine hervorgingen, welche in ihren mineralogischen Charakteren so sehr von den vulkanischen Gesteinen verschieden, dennoch mit diesen in ihrer Durchschnittszusammensetzung vollkommen übereinstimmen.

VII. Ueber die Butter; von W. Heintz.

Die erste gründliche Untersuchung der Butter rührt bekanntlich von Chevreul ¹⁾ her. Dieser fand darin eine ziemlich grofse Reihe verschiedener, Glycerin enthaltender Fette, von denen einige neben Glycerin bei der Verseifung mit dem Wasserdampfe flüchtige, einige damit nicht flüchtige Säuren liefern. Er fand nämlich in den Verseifungsproducten der Butter drei verschiedene flüchtige Säuren, die er *acide butirique*, *acide caproïque* und *acide caprique* nannte. Erstere nennen wir jetzt noch Buttersäure, die zweite Capronsäure und die dritte Caprinsäure. Die nicht mit den Wasserdämpfen flüchtigen Säuren, welche er in jenen Verseifungsproducten entdeckte, waren, bei gewöhnlicher Temperatur, theils flüssig, theils fest. Die flüssige Säure hielt Chevreul für Oelsäure, die feste für ein Gemenge von Margarinsäure und Stearinsäure ²⁾. Aus Chevreul's Untersuchung durfte man schliessen, dafs die Butter aus sechs verschiedenen Fetten bestehe, dem Butyrin, Capronin, Caprin, Margarin, Stearin und Olein, welche bei der Verseifung in jene sechs Säuren einerseits und in Glycerin andererseits zerfallen müssen. Ausserdem beobachtete er darin Spuren eines gelben, färbenden und eines aromatischen Princips ³⁾.

1) *Recherches chimiques sur les corps gras d'origine animale*, Paris 1823, p. 115 — 149, 192 — 194, 215 — 235 und 270 — 282. *

2) p. 279. *

3) p. 278. *

Die Arbeiten über die Natur der Butter, welche später ausgeführt worden sind, haben die Ansichten, welche man darüber durch Chevreul erhalten hatte, etwas modificirt. Die Untersuchung von Lerch ¹⁾, welche sich nur auf die daraus entstehenden flüchtigen Säuren beschränkt, lehrte uns noch eine vierte flüchtige Säure kennen, die Caprylsäure, welche Chevreul's Aufmerksamkeit entgangen war, so daß wir also jetzt die Existenz von vier Glycerinfetten in der Butter annehmen müssen, welche bei ihrer Verseifung zur Bildung flüchtiger Säuren Anlaß geben. Zu den von Chevreul schon bekannten kommt noch das Caprylin hinzu. Wichtig ist, und ich mache hier schon vorläufig darauf aufmerksam, mir vorbehaltend, später auf diesen Gegenstand noch wieder zurück zu kommen, daß die Zusammensetzung der Hydrate aller dieser Säuren durch die Formel $C^{\bullet} \cdot H^{\bullet} \cdot O^{\bullet}$ ausgedrückt werden kann. Wenn man für n in dieser allgemeinen Formel die Zahlen 2, 3, 4, 5 einsetzt, so erhält man nach einander die Formeln der Buttersäure, Capronsäure, Caprylsäure und Caprinsäure.

So wie Lerch die flüchtigen Säuren aus der Butter, so hat Bromeis ²⁾ schon etwas früher die durch Verseifung derselben erhaltenen nicht flüchtigen Säuren einer erneuten Untersuchung unterworfen, und von den von Chevreul gefundenen etwas abweichende Resultate erhalten. Zwar gelang es ihm, wie diesem, sie in eine, bei gewöhnlicher Temperatur, flüssige und in eine feste Säure zu scheiden, aber letztere hält er für reine Margarinsäure, indem er ausdrücklich sagt, die Butter enthalte keine Stearinsäure ³⁾, und die flüssige Säure hält er für eine besondere, von der gewöhnlichen Oelsäure verschiedene Säure, die er Butterölsäure nennt. Letztere Ansicht wird in dem weiteren Verfolg dieser Arbeit ihre Widerlegung finden. Erstere Meinung stützt er namentlich darauf, daß es ihm nicht gelungen ist, trotz des vielfältigsten Umkrystallisirens der

1) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 49, S. 212.*

2) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 42, S. 46.*

3) Ebend. S. 49 unten u. S. 50 oben.*

festen Säure, eine bei 70° C. schmelzende Substanz abzuscheiden.

Wenn man jedoch überlegt, daß nach meinen Untersuchungen ¹⁾ die Margarinsäure, deren Existenz in der Butter Bromeis annimmt, nichts anderes ist, als ein Gemenge von Stearinsäure und Palmitinsäure, so folgt schon eben daraus, daß dieser die Gegenwart der Margarinsäure darin annimmt, daß dennoch in den Verseifungsproducten der Butter Stearinsäure enthalten seyn müsse, neben dieser aber nicht Margarinsäure, sondern Palmitinsäure.

Dies wirklich mit Hülfe der Methoden, welche mir jetzt zu Gebote stehen, nachzuweisen, dazu hat mir mein Freund Bromeis mit freundlichster Bereitwilligkeit Gelegenheit gegeben. Derselbe übersendete mir 36 Grammen der Margarinsäure, welche er aus der Kuhbutter dargestellt hatte, und welche nach seiner Ansicht zwar keineswegs ganz rein, namentlich von Alkohol und Spuren der flüchtigen Säuren der Butter war, aber welche, wie er glaubte, keine Stearinsäure enthalten sollte.

Diese vermeintliche Margarinsäure bildete nicht eine gleichmäßige zusammengefllossene Masse, sondern bestand aus den blättrigen Krystallen, in welchen nach meinen Beobachtungen Stearinsäure enthaltende Palmitinsäure aus der Alkohollösung anzuschiefen pflegt. Wurde sie geschmolzt, so erstarrte sie beim Erkalten nicht nadelig krystallinisch, wie die vermeintliche Margarinsäure, sondern gänzlich ohne Krystallisation. Die Masse wurde vollständig opak. Ihr Schmelzpunkt lag bei 54½° C. Sie verhielt sich, wie dasjenige Gemisch von Stearinsäure und Palmitinsäure, welches den möglichst niedrigen Schmelzpunkt besitzt, der, wie ich in meinen früheren Arbeiten über die Fette nachgewiesen habe, etwas über 54° C. liegt. Die fernere Untersuchung dieser Säure bestätigte diese Ansicht vollkommen.

Die 36 Grm. der fetten Säure wurden in vielem heißen Alkohol gelöst und mit einer ebenfalls heißen Lösung von 2 Grm. essigsaurer Magnesia in Alkohol gemischt der Er-

1) Diese Ann. Bd. 87, S. 573* u. folgende.

kaltung überlassen. Es setzte sich nach einiger Zeit ein Niederschlag ab, der abfiltrirt und abgepresst wurde. Durch Kochen mit sehr verdünnter Salzsäure schied sich daraus die fette Säure aus, welche nun bei $56\frac{1}{4}^{\circ}$ C. schmolz. Durch Umkrystallisiren dieser Säure aus der alkoholischen Lösung erhöhte sich ihr Schmelzpunkt zuerst auf $59\frac{3}{4}^{\circ}$ C., dann auf $65\frac{1}{2}^{\circ}$ C., dann auf $67\frac{1}{2}^{\circ}$ C., $68\frac{1}{2}^{\circ}$ C., endlich auf 69° C. Jetzt blieb er constant, er konnte ferner höchstens noch um $\frac{1}{10}$ Grad erhöht werden. Diese Säure war entschieden reine Stearinsäure.

Die von dem zuerst gefällten Magnesiasalze abfiltrirte Flüssigkeit wurde noch dreimal heifs gemacht und mit 1 Grm. essigsaurer Magnesia, die in heifsem Alkohol gelöst worden war, vermischt. Die nach dem Erkalten sich abscheidenden, abgepressten Niederschläge lieferten bei ihrer Zersetzung durch Kochen mit sehr verdünnter Salzsäure Säuren, deren Schmelzpunkt bei $55\frac{1}{4}^{\circ}$ C., 55° C. und $55\frac{1}{4}^{\circ}$ C. lag. Diese Säuren mußten noch zu viel Stearinsäure enthalten, als daß ich hoffen durfte aus ihnen durch Umkrystallisiren reine Palmitinsäure zu gewinnen. Eine derselben lieferte bei einmaligem Umkrystallisiren aus der Alkohollösung eine bei etwas über 56° C. schmelzende und in der blättrigen Form der vermeintlichen Anthropinsäure¹⁾ erstarrende Säure, welche, wie ich in meiner Arbeit über das Hammelfett²⁾ nachgewiesen habe, nichts anderes als ein Gemisch von Palmitinsäure und Stearinsäure ist.

Die alkoholische Lösung endlich, welche von dem letzten dieser Niederschläge abfiltrirt worden war, wurde nochmals mit einem Grm. essigsaurer Magnesia auf dieselbe Weise gefällt. Der erhaltene abgepresste Niederschlag lieferte, als er durch anhaltendes Kochen mit sehr verdünnter Salzsäure zersetzt wurde, eine bei $57\frac{1}{2}^{\circ}$ C. schmelzende Säure, die also schon mehr Palmitinsäure enthalten mußte. Deshalb wurde die von diesem Magnesiasalze abgepresste alkoholische Flüssigkeit durch einen Ueberschuß

1) Diese Annalen Bd. 84, S. 247. *

2) Diese Annalen Bd. 87, S. 569* u. folgende.

von essigsaurer Magnesia gefällt, der Niederschlag ausgepresst und durch verdünnte Salzsäure wie früher zersetzt. Diese zuletzt erhaltene Säure schmolz bei $58\frac{1}{2}^{\circ}\text{C}$.

Diese beiden Portionen der Säure wurden darauf in Alkohol gelöst und umkrystallisirt. Die stark abgepresste Säure schmolz bei $60\frac{1}{2}^{\circ}\text{C}$. Als diese Operation wiederholt wurde stieg der Schmelzpunkt zuerst auf 61°C ., dann auf $61\frac{1}{2}^{\circ}\text{C}$., endlich auf 62°C ., über welchen hinaus er nicht zu erhöhen war. Als die Säure bei $60\frac{1}{2}^{\circ}\text{C}$. schmolz, besaß sie noch alle Eigenschaften der vermeintlichen Margarinsäure. Die nadelförmige Krystallisation machte jedoch endlich bei fortgesetztem Umkrystallisiren der schuppigen Platz. Die bei 62°C . schmelzende Säure konnte nichts anderes als Palmitinsäure seyn.

Durch die Elementaranalyse dieser so gewonnenen Säuren, der Stearinsäure und der Palmitinsäure, hätte ich zwar den Beweis liefern können, daß sie eben nichts anderes seyen, als diese Säuren, daß daher Stearin und Palmitin ebenfalls Bestandtheile der Butter sind. Allein da es mir wahrscheinlich schien, daß eine Substanz, welche bei der Verseifung flüchtige Säuren der Fettsäurereihe in Menge liefert, und sich dadurch wesentlich von allen anderen thierischen Fetten unterscheidet, auch noch andere nicht flüchtige fette Säuren enthalten möchte, als die übrigen thierischen Fette, so schien mir eine gründliche Untersuchung der Butter von der größten Wichtigkeit zu seyn. Ich unterliefs deshalb vorläufig noch die Analyse der aus der vermeintlichen Margarinsäure erhaltenen Stearinsäure und Palmitinsäure, erwartend eine größere Menge dieser Säuren aus einer großen Quantität Butter zu erhalten.

Zur Untersuchung wurden vier Pfund ganz vollkommen frischer, ungesalzener Kuhbutter verwendet. Der Gang derselben war der gewöhnliche. Die Butter wurde mit Hülfe von etwa dem vierten Theil ihres Gewichts kaustischen Kalis verseift, die Seife in vielem kochenden Wasser gelöst und in einem Destillationsapparate mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt. Die Mischung wurde so lange

der Destillation unterworfen, bis die in der Blase zurückgebliebene Masse nicht mehr nach flüchtigen Säuren roch.

Die bei dieser Operation gewonnenen flüchtigen Säuren habe ich nicht einer genaueren Untersuchung unterworfen, da seit Lerch's Arbeit die Natur derselben bekannt ist.

Der Rückstand in der Blase bestand nach dem Erkalten aus einer dicklichen, beinahe ganz festen fetten Substanz und aus einer wässrigen Flüssigkeit, aus welcher letzteren durch Neutralisation mit kohlensaurem Kali, Eindampfen und Ausziehen des Rückstandes mit starkem Alkohol, ein bräunlich gefärbtes Glycerin erhalten wurde.

Die fette Säure selbst endlich wurde in wenig Alkohol gelöst und nach dem vollkommenen Erkalten der Lösung der in fester Form abgeschiedene Theil ausgepresst, welche Operation mit diesem Theil mehrfach wiederholt wurde. Die hierbei erhaltenen alkoholischen Flüssigkeiten wurden mit Ammoniak gesättigt und in der Wärme mit essigsau-rem Bleioxyd gefällt. Der zusammengefllossene Niederschlag wurde mehrfach mit Wasser ausgekocht, getrocknet und endlich in eine große Masse Aether gebracht. Hierdurch zertheilte sich das Bleisalz in der Weise, daß der in Aether lösliche Bestandtheil von diesem aufgenommen wurde, der unlösliche aber sich in Form eines höchst fein vertheilten Niederschlages absonderte. Die ätherische Lösung wurde abfiltrirt und der Niederschlag schnell unter einer kräftigen Presse in Leinwand eingeschlossen ausgepresst.

Die gepresste Masse wurde darauf höchst fein zerrieben, nochmals mit vielem Aether übergossen, und nachdem die Mischung sehr lange gestanden hatte, endlich wiederum das Feste von dem Flüssigen mit Hülfe der Presse getrennt. Diefes wurde so oft wiederholt, als der Aether aus dem Bleisalz noch wesentliche Mengen darin löslicher Substanzen auszog. Das so gewonnene feste Bleisalz wurde mit einer großen Menge sehr verdünnter Salzsäure wiederholtlich anhaltend gekocht, bis die abgeschiedene fette

Säure von Bleioxyd gänzlich befreit war. Diese Säure, welche möglichst von Oelsäure befreit seyn mußte, wurde der aus der alkoholischen Lösung mehrfach abgepressten festen Säure beigegeben.

Die ätherischen Auszüge, welche auf die eben erhaltene Weise erhalten worden waren, wurden mit einer genügenden Menge Salzsäure geschüttelt, um die Bleioxydverbindung der im Aether gelösten fetten Säure zuersetzen. Letztere blieb im Aether gelöst, aus demselben schied sich aber Chlorblei ab, welches mit dem Wasser der Salzsäure eine dickliche weiße Masse bildete. Von dieser wurde der Aether abgossen, filtrirt und sofort der Destillation unterworfen. Im Rückstande blieb die noch unreine Oelsäure, welche mit überschüssigem Ammoniak versetzt und darauf mit Chlorbaryum gefällt wurde. Den Niederschlag wusch ich zuerst mit Wasser, dann mit Alkohol vollständig aus, und liefs ihn dann trocken werden. Darauf wurde er in Aether gebracht, um die in diesem Lösungsmittel unlöslichen Substanzen von dem ölsauren Baryt zu trennen. Der Aether zog daraus ein Barytsalz aus, das jedoch nur in so geringer Menge gewonnen wurde, daß ich zufolge der Erfahrungen, welche ich bei Gelegenheit der Untersuchung des analogen Barytsalzes aus anderen Fetten gemacht hatte, seine ausführliche Untersuchung unterlassen konnte.

Die durch Aether hinreichend ausgewaschene ölsäure Baryterde wurde nun mit vielen Alkohol gekocht, und die kochend heiße Flüssigkeit filtrirt. Beim Erkalten derselben schied sich ein blendend weißes Salz ab, welches reine ölsäure Baryterde zu seyn schien. Es wurde noch einmal aus Alkohol umkrystallisirt und der Analyse unterworfen.

0,7052 Grm. dieser Verbindung lieferten 0,2397 Grm. schwefelsäure Baryterde, entsprechend 0,1573 Grm. oder 22,30 Proc. Baryterde.

Die reine ölsäure Baryterde enthält nur 21,86 Proc. Baryterde. Die Differenz von fast 0,5 Proc. glaubte ich dadurch erklären zu dürfen, daß durch Aether doch noch

nicht die ganze Menge der in Aether löslichen, mehr Baryterde enthaltenden Verbindung ausgezogen worden sey. Deshalb brachte ich die aus der Alkohollösung abgeschiedene ölsaure Baryterde nochmals in eine große Quantität Aether, filtrirte die ätherische Lösung nach einigen Tagen ab, wusch den Niederschlag mit Aether aus, presste den Rest desselben ab, und krystallisirte die so gewonnene ölsaure Baryterde nochmals aus der alkoholischen Lösung um. So erhielt ich jedoch ein Barytsalz, dessen Zusammensetzung nicht von der oben gefundenen abwich.

Aus 0,6018 Grm. desselben erhielt ich 0,2042 Grm. schwefelsaurer Baryterde. Diefs entspricht 0,134 Grm. oder 22,27 Proc. Baryterde.

Ich schlug daher folgenden Weg ein zur Gewinnung eines reineren ölsauren Baryts aus der Butter. Die ganze Menge des mir zu Gebote stehenden ölsauren Baryts, der schon mit Aether ausgezogen war, wurde im gepulverten Zustande mit Aether und etwas Salzsäure geschüttelt. Die ätherische Lösung, welche die Olsäure enthalten mußte, wurde von der wässrigen Schicht getrennt, mit Ammoniak schwach übersättigt und mit einer wässrigen Lösung von essigsaurem Bleioxyd sehr anhaltend geschüttelt. Die Mischung trennte sich beim Stehen in zwei Schichten. Die obere ätherische, welche nur noch das selbst in wasserhaltigem Aether lösliche ölsaure Bleioxyd enthalten konnte, wurde abgenommen, filtrirt und mit Salzsäure geschüttelt. Von der nun wieder erhaltenen ätherischen Lösung wurde der Aether abdestillirt, worauf der Rückstand in der Retorte mit Ammoniak übersättigt und mit Chlorbaryum gefällt wurde. Der Niederschlag wurde mit Wasser und endlich mit Alkohol ausgewaschen, worauf er durch wiederholtes Auskochen mit Alkohol und Erkalten der filtrirten alkoholischen Lösung in ein blendend weißes, krystallinisches Pulver umgewandelt wurde. Diese so gewonnene ölsaure Baryterde war rein. Sie lieferte bei der Analyse folgende Zahlen:

I.

I. 0,8108 Grm. derselben gaben 0,2713 Grm. schwefelsaure Baryterde, entsprechend 0,178 Grm. oder 21,93 Proc. Baryterde.

II. Aus 0,8672 Grm. erhielt ich 0,292 Grm. schwefelsaure Baryterde. Diefs entspricht 0,1916 Grm. oder 22,09 Proc. Baryterde.

III. 0,2563 Grm. endlich lieferten 0,562 Grm. Kohlensäure 0,218 Grm. Wasser und 0,0725 Grm. kohlensaure Baryterde.

	I.	II.	III.	Berechnet.	
Kohlenstoff	—	—	61,53	61,82	36 C
Wasserstoff	—	—	9,45	9,44	33 H
Sauerstoff	—	—	7,05	6,88	3 O
Baryterde	21,93	22,09	21,97	21,86	1 Ba
			100.	100.	

Die Verseifungsproducte der Butter enthalten also gewöhnliche Oelsäure, und dem entsprechend ist in der Butter selbst Olein enthalten.

Bei seiner Untersuchung der Butter glaubte Bromeis ¹⁾ gefunden zu haben, daß die mit den Wasserdämpfen nicht flüchtige, flüssige fette Säure, welche aus derselben durch Einwirkung kaustischer Alkalien entsteht, eine von der Oelsäure verschiedene Säure sey, die er Butterölsäure nannte. Wenn man jedoch die von ihm bei der quantitativen Untersuchung dieser Säure und ihrer Verbindungen gefundenen Zahlen genauer betrachtet, so wird man finden, daß sie der Ansicht nicht entgegen stehen, sie viel mehr stützen, daß die in den von Bromeis analysirten Präparaten enthaltene fette Säure hauptsächlich Oelsäure war, welche aber noch eine kohlenstoffärmere aber sauerstoffreichere Verbindung von geringerem Atomgewicht beigemischt enthielt und die abzuscheiden ihm nicht gelungen ist. Namentlich muß darauf aufmerksam gemacht werden, daß die Barytmenge in dem von ihm dargestellten butterölsäuren Baryt ganz mit der übereinstimmt, welche ich in dem noch nicht ganz gereinigten ölsäuren Baryt aus Butter fand. Da nun durch

1) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 42, S. 55. *

nicht die ganze Menge der in Aether löslichen, mehr Baryterde enthaltenden Verbindung ausgezogen worden sey. Deshalb brachte ich die aus der Alkohollösung abgeschiedene ölsaure Baryterde nochmals in eine große Quantität Aether, filtrirte die ätherische Lösung nach einigen Tagen ab, wusch den Niederschlag mit Aether aus, presste den Rest desselben ab, und krystallisirte die so gewonnene ölsaure Baryterde nochmals aus der alkoholischen Lösung um. So erhielt ich jedoch ein Barytsalz, dessen Zusammensetzung nicht von der oben gefundenen abwich.

Aus 0,6018 Grm. desselben erhielt ich 0,2042 Grm. schwefelsaurer Baryterde. Diefs entspricht 0,134 Grm. oder 22,27 Proc. Baryterde.

Ich schlug daher folgenden Weg ein zur Gewinnung eines reineren ölsauren Baryts aus der Butter. Die ganze Menge des mir zu Gebote stehenden ölsauren Baryts, der schon mit Aether ausgezogen war, wurde im gepulverten Zustande mit Aether und etwas Salzsäure geschüttelt. Die ätherische Lösung, welche die Ölsäure enthalten mußte, wurde von der wässrigen Schicht getrennt, mit Ammoniak schwach übersättigt und mit einer wässrigen Lösung von essigsaurem Bleioxyd sehr anhaltend geschüttelt. Die Mischung trennte sich beim Stehen in zwei Schichten. Die obere ätherische, welche nur noch das selbst in wasserhaltigem Aether lösliche ölsaure Bleioxyd enthalten konnte, wurde abgenommen, filtrirt und mit Salzsäure geschüttelt. Von der nun wieder erhaltenen ätherischen Lösung wurde der Aether abdestillirt, worauf der Rückstand in der Retorte mit Ammoniak übersättigt und mit Chlorbaryum gefällt wurde. Der Niederschlag wurde mit Wasser und endlich mit Alkohol ausgewaschen, worauf er durch wiederholtes Auskochen mit Alkohol und Erkalten der filtrirten alkoholischen Lösung in ein blendend weißes, krystallinisches Pulver umgewandelt wurde. Diese so gewonnene ölsaure Baryterde war rein. Sie lieferte bei der Analyse folgende Zahlen:

I. 0,8108 Grm. derselben gaben 0,2713 Grm. schwefelsaure Baryterde, entsprechend 0,178 Grm. oder 21,93 Proc. Baryterde.

II. Aus 0,8672 Grm. erhielt ich 0,292 Grm. schwefelsaure Baryterde. Diefs entspricht 0,1916 Grm. oder 22,09 Proc. Baryterde.

III. 0,2563 Grm. endlich lieferten 0,562 Grm. Kohlensäure 0,218 Grm. Wasser und 0,0725 Grm. kohlensaure Baryterde.

	I.	II.	III.	Berechnet.	
Kohlenstoff	—	—	61,53	61,82	36 C
Wasserstoff	—	—	9,45	9,44	33 H
Sauerstoff	—	—	7,05	6,88	3 O
Baryterde	21,93	22,09	21,97	21,86	1 Ba
			100.	100.	

Die Verseifungsproducte der Butter enthalten also gewöhnliche Oelsäure, und dem entsprechend ist in der Butter selbst Olein enthalten.

Bei seiner Untersuchung der Butter glaubte Bromeis ¹⁾ gefunden zu haben, daß die mit den Wasserdämpfen nicht flüchtige, flüssige fette Säure, welche aus derselben durch Einwirkung kaustischer Alkalien entsteht, eine von der Oelsäure verschiedene Säure sey, die er Butterölsäure nannte. Wenn man jedoch die von ihm bei der quantitativen Untersuchung dieser Säure und ihrer Verbindungen gefundenen Zahlen genauer betrachtet, so wird man finden, daß sie der Ansicht nicht entgegen stehen, sie viel mehr stützen, daß die in den von Bromeis analysirten Präparaten enthaltene fette Säure hauptsächlich Oelsäure war, welche aber noch eine kohlenstoffärmere aber sauerstoffreichere Verbindung von geringerem Atomgewicht beigemischt enthielt und die abzuscheiden ihm nicht gelungen ist. Namentlich muß darauf aufmerksam gemacht werden, daß die Barytmenge in dem von ihm dargestellten butterölsäuren Baryt ganz mit der übereinstimmt, welche ich in dem noch nicht ganz gereinigten ölsäuren Baryt aus Butter fand. Da nun durch

1) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 42, S. 55. *

Gottlieb ¹⁾ nachgewiesen worden ist, daß alles, was man vor ihm mit dem Namen Oelsäure bezeichnete, noch ein Gemenge verschiedener Säuren gewesen ist, und daß namentlich die Bestimmungen des Atomgewichts dieser Säure, welche Varrentrapp ²⁾ ausgeführt hat, zu unrichtigen Schlüssen geleitet haben, so durfte man eigentlich schon durch diese Untersuchung veranlaßt seyn, anzunehmen, daß die flüssige Säure der Butter nichts anderes als gewöhnliche Oelsäure sey. Meine Untersuchung hebt über diesen Punkt die letzten Zweifel.

Die Methode, nach welcher ich den festen nicht flüchtigen Theil der aus der Butter dargestellten fetten Säuren in seine Bestandtheile zu zerlegen suchte, war genau dieselbe, welche ich bei meinen früheren Untersuchungen über die thierischen Fette ³⁾ angewendet habe. Im Ganzen standen mir 44 Loth dieses festen Theils zu Gebote.

Die ganze Masse dieser Säure wurde in Alkohol gelöst und mit einer heißen alkoholischen Lösung von 32 Grm. essigsaurer Magnesia gemischt. Das beim Erkalten abgeschiedene Magnesiasalz wurde abgепrefst und durch Kochen mit sehr verdünnter Salzsäure zersetzt. Die erhaltene Säure schmolz bei $54\frac{1}{4}^{\circ}$ C. Sie wurde noch einmal in heißem Alkohol gelöst und mit einer heißen alkoholischen Lösung von 16 Grm. essigsaurer Magnesia versetzt. Die aus dem nun beim Erkalten entstehenden Niederschlage gewonnene Säure schmolz bei $60\frac{1}{4}^{\circ}$ C. Durch einmaliges Umkrystallisiren stieg zwar der Schmelzpunkt auf $63\frac{1}{4}^{\circ}$ C., aber durch öftere Wiederholung dieser Operation konnte dieser Schmelzpunkt nicht weiter erhöht werden.

Da ich vermuthete, es könnte der Stearinsäure, welche ich in dieser Säure annehmen zu können glaubte, noch etwas eines nicht verseiften Fetts der Butter beigemischt seyn, so verwandelte ich die ganze Masse dieser Säure durch Kochen mit einer alkoholischen Kalilösung in Seife,

1) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 57, S. 38.*

2) Ebend. Bd. 35, S. 196.*

3) Ann. Bd. 84, S. 221.

dampfte den Alkohol ab, indem ich nach und nach immer mehr Wasser hinzusetzte, und zersetzte endlich, nachdem der Alkohol vollständig verjagt war, die ganz klare Seifenlösung durch Kochen mit verdünnter Salzsäure. Die nun abgeschiedene Säure schmolz bei $62\frac{1}{2}^{\circ}$ C., ihr Schmelzpunkt stieg aber bei einmaligem Umkrystallisiren auf $64\frac{1}{2}^{\circ}$ C., der jedoch bei der zweiten Umkrystallisation auf 64° C. sank, bei welcher Temperatur er constant blieb.

Dieses eigenthümliche Verhalten dieser Säure veranlaßte mich zu vermuthen, daß dieselbe aus einem Gemisch von Stearinsäure mit einer in Alkohol noch schwerer löslichen Säure, die dann wahrscheinlich auch einen höheren Kohlenstoffgehalt als diese besitzen mußte, bestehen möchte. In dieser Vermuthung bestärkte mich der Umstand, daß weder die Art, wie dieselbe sich aus der heißen Alkoholösung beim Erkalten ausschied, noch die Art des Erstarrens, wenn die geschmolzene Säure der Abkühlung überlassen wurde, irgend etwas gemein hatte mit der, welche unter den angegebenen Umständen ein bei 64° C. schmelzendes Gemisch von Stearinsäure und Palmitinsäure zeigt. Dieses krystallisirt aus Alkohol blättrig krystallinisch, und erstarrt sehr schnuppig krystallinisch, während die vorliegende Säure in beiden Fällen sich ganz unkrystallinisch abschied.

Um mich zu überzeugen, ob meine Vermuthung der Wahrheit entspräche, löste ich die Säure, welche bei 64° C. schmolz, nochmals in den alkoholischen Flüssigkeiten, aus welchen sie herauskrystallisirt war, in der Wärme auf, mischte die Lösung noch mit mehr heißen Alkohols, und fällte die Lösung wie früher durch eine Lösung von essigsaurer Magnesia ($2\frac{1}{2}$ Grm.) partiell. Die Säure, welche aus dem Niederschlage erhalten wurde, als derselbe mit sehr verdünnter Säure gekocht wurde, schmolz bei 63° C. und veränderte ihren Schmelzpunkt durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus der alkoholischen Lösung gar nicht. Ich hielt sie deshalb für rein, wollte mich aber durch einen Versuch noch besonders davon überzeugen. Darum löste

ich sie nochmals in Alkohol und fällte sie wiederum partiell durch essigsäure Talkerde. Die nun aus dem Niederschlag erhaltene Säure schmolz bei 59° C., während die aus der Lösung abgeschiedene erst bei $65\frac{1}{4}^{\circ}$ C. flüssig wurde.

Dieser Versuch lehrt zwar, daß die in der obigen Weise erhaltene Säure noch nicht rein war, aber dennoch folgt entschieden aus diesem Versuch, daß noch eine andere nicht flüchtige Säure, als die Stearinsäure und Palmitinsäure, sich in den Verseifungsproducten der Butter findet, und zwar eine Säure, die in Alkohol schwerer löslich ist als beide, und die bei der partiellen Fällung mit essigsaurer Talkerde noch mehr Neigung sich abzuscheiden hat, als selbst die Stearinsäure.

Ob der Schmelzpunkt dieser neuen Säure höher oder niedriger sey, als der der Stearinsäure, kann ich nicht entscheiden. Denn obgleich die endlich abgeschiedene Säure einen niedrigeren Schmelzpunkt (59° C.), als selbst die Palmitinsäure besitzt, so war sie doch noch nicht ganz rein. Sie mußte entschieden noch etwas Stearinsäure enthalten. Und da ein Gemisch von Stearinsäure und Palmitinsäure weit leichter schmilzt, als selbst letztere, so könnte die Mischung der Stearinsäure und dieser neuen Säure, ebenfalls einen niedrigeren Schmelzpunkt als die Stearinsäure besitzen, ohne daß deshalb der Schluss gezogen werden dürfte, auch die neue Säure selbst müsse im reinen Zustande leichter schmelzen, als die Stearinsäure. Bei einmaligem Umkrystallisiren der bei 59° C. schmelzenden Säure stieg übrigens der Schmelzpunkt auf $60\frac{3}{4}^{\circ}$ C., so daß auch hieraus auf die Gemischtheit dieser Säure geschlossen werden darf.

Nach allen diesen Operationen war die Masse der Säure so gering geworden, daß ich nicht wagen durfte, sie noch ferneren Scheidungsversuchen zu unterwerfen. Ich beschloß daher, diese noch unreine Säure der Elementaranalyse zu unterwerfen, in der Hoffnung, daß ihr Kohlenstoffgehalt höher seyn würde, als der der Stearinsäure,

wodurch denn allerdings jeder Einwurf gegen die Gegenwart einer besonderen Säure in der Butter beseitigt werden mußte. Es liefs sich diefs deshalb erwarten, weil in der Reihe der Fettsäuren immer diejenige, welche einen höheren Kohlenstoffgehalt besitzt, in Alkohol schwerer löslich ist, und gröfsere Neigung hat, bei der partiellen Fällung in den Niederschlag überzugehen. Der Versuch hat diese Voraussetzung vollkommen bestätigt.

I. 0,207 Grm. dieser bei $60\frac{3}{4}^{\circ}$ C. schmelzenden Säure lieferten 0,5807 Grm. Kohlensäure und 0,239 Grm. Wasser.

II. Aus 0,2008 Grm. erhielt ich 0,5638 Grm. Kohlensäure und 0,2307 Grm. Wasser.

Diese Zahlen führen zu folgender Zusammensetzung derselben.

	I.	II.	berechnet.	
Kohlenstoff	76,51	76,58	76,92	40 C
Wasserstoff	12,83	12,77	12,82	40 H
Sauerstoff	10,66	10,65	10,26	4 O
	100.	100.	100.	

Dafs diese Säure eine andere Säure in wesentlicher Menge enthalten muß, als Stearinsäure und Palmitinsäure, geht aus ihrer Zusammensetzung mit Entschiedenheit hervor. Welche Formel ihr aber zukommt, läfst sich nicht mit derselben Zuverlässigkeit feststellen, da es nicht möglich ist, zu entscheiden, wie grofs die Menge der beigemischten Stearinsäure ist. Indessen so viel ist gewifs, dafs die Zusammensetzung der neuen Säure, welche ich von nun an *Butinsäure* nennen werde, nicht etwa durch die Formel $C^{38}H^{78}O^4$ ausgedrückt werden kann. Denn während ich bei der Elementaranalyse der noch mit der kohlenstoffärmeren Stearinsäure gemischte Butinsäure bis 76,58 Proc. Kohlenstoff fand, entspricht dieser Formel folgende Zusammensetzung:

Kohlenstoff	76,51	38 C
Wasserstoff	12,75	38 H
Sauerstoff	10,74	4 O
	100.	

Da man nun außerdem bei allen Analysen organischer Substanzen, namentlich so kohlenstoffreicher, zu wenig Kohlenstoff erhält, so ist die Formel für die Butinsäure, welche bei dem geringsten Kohlenstoffgehalt die größte Wahrscheinlichkeit für sich hat, $C^{40}H^{40}O^4$. Hierfür spricht noch, einmal, daß die Hydrate derjenigen fetten Säuren, welche im thierischen Organismus vorkommen, oder vielmehr aus den thierischen Fetten durch Verseifung entstehen, und deren Natur mit Sicherheit ermittelt ist, eine durch 4 theilbare Anzahl Kohlenstoffatome enthalten, dann aber, daß von der Reihe der fetten Säuren, die diesem Zahlengesetz untergeordnet sind, fast die ganze Reihe von der Buttersäure an die 8 Atome Kohlenstoff enthält, bis zu der Butinsäure mit 40 Atomen Kohlenstoff nur mit Ausschluß der 24 Atome Kohlenstoff enthaltenden, in den Verseifungsproducten der Butter enthalten ist, wie dieß aus dem weiteren Verfolg dieser Untersuchung hervorgehen wird.

Endlich aber giebt eine Atomgewichtsbestimmung, die einzige, welche ich wegen Mangel an Material auszuführen vermochte, den letzten Beweis dafür. Ich habe nämlich von dem Rest der Butinsäure, welcher mir noch übrig war, die Barytverbindung dargestellt. Zu dem Ende kochte ich die Säure mit Alkohol und setzte zu der Flüssigkeit einen Krystall von chemisch reinem kohlensauren Natron hinzu. Die Mischung wurde gekocht, mit Wasser verdünnt und endlich im Wasserbade zur Trockne gebracht. Der trockene Rückstand wurde mit absolutem Alkohol ausgekocht, die kochend filtrirte Lösung mit kochendem Wasser verdünnt und mit Chlorbaryum gefällt. Der Niederschlag wurde vollkommen zuerst mit Wasser, dann noch mit Alkohol ausgewaschen und getrocknet.

0,3612 Grm. dieses Barytsalzes lieferten 0,1116 Grm. schwefelsaurer Baryterde. Hieraus folgt folgende Zusammensetzung desselben:

	Gefunden.	Berechnet.
Butinsäure (wasserfrei)	79,73	79,86 1 At. Butins.
Baryterde	20,27	20,14 1 At. Baryt.
	100.	100.

Aus dem Vorhergehenden geht mit Gewissheit hervor, daß in den Verseifungsproducten der Butter eine mehr als 38 Atome Kohlenstoff enthaltende Säure enthalten ist, die ich *Butinsäure* nenne. Mit großer Wahrscheinlichkeit darf man annehmen, daß ihre Zusammensetzung durch die Formel $C^{40}H^{39}O^3 + HO$ auszudrücken ist. Dieser Butinsäure muß in der Butter ein glycerinhaltiges Fett entsprechen, welches man *Butin* nennen kann.

Um nun die Stearinsäure zu gewinnen, deren Reindarstellung aus der Butter theils durch das gleichzeitige Vorkommen der in Alkohol schwerer löslichen Butinsäure, theils dadurch erschwert wird, daß die Menge des in der Butter enthaltenen Stearins nicht bedeutend ist, habe ich eine große Zahl vergeblicher Versuche gemacht. Endlich gelang es auf folgende Weise.

Alle die alkoholischen Flüssigkeiten, aus welchen die Butinsäure abgechieden war, und die neben dieser noch eine große Menge Stearinsäure, vielleicht auch etwas Palmitinsäure enthalten mußten, wurden gemischt und in den Keller gestellt, um sie einer möglichst niedrigen Temperatur auszusetzen und dadurch die möglichst vollkommene Abscheidung der Butinsäure zu veranlassen. Nach mehreren Tagen wurde die alkoholische Flüssigkeit abgepreßt und filtrirt.

Unterdessen wurde die ursprüngliche alkoholische Lösung der aus der Butter erhaltenen fetten Säuren, aus der durch 32 Grm. essigsaure Magnesia die butinsäurehaltige Säureportion abgeschieden war, und welche noch die Hauptmasse jener Säuren enthalten mußte, zweimal hintereinander in der bekannten und oft erwähnten Weise durch eine alkoholische Lösung von 12 Grm. essigsaurer Magnesia gefällt. Die aus der ersten Portion des Magnesiumsalzes erhaltene Säure schmolz bei $54\frac{1}{2}^{\circ} C.$, die aus der

zweiten gewonnene bei 55° C. Diese Steigerung des Schmelzpunkts schien darauf hinzudeuten, daß hier die Menge der Palmitinsäure gegen die der Stearinsäure schon so vorwaltete, daß durch allmähliche Vermehrung des Stearinsäuregehalts der Schmelzpunkt zuerst sinken mußte. In der That, als diese Portion umkrystallisirt wurde, wobei mehr Palmitinsäure in der Lösung bleiben mußte, als Stearinsäure, sank ihr Schmelzpunkt auf $54\frac{1}{4}^{\circ}$ C.

Diese beiden bei $54\frac{1}{4}^{\circ}$ C. schmelzenden Säureportionen wurden darauf in jener alkoholischen Lösung, aus welcher die Butinsäure möglichst abgeschieden war, aufgelöst und nach Zusatz von noch etwas Alkohol zur Krystallisation hingestellt. Die hier sich abscheidende Säure wurde abgepreßt, sie schmolz bei $55\frac{1}{4}^{\circ}$ C. und erstarrte gänzlich unkrystallinisch. Beim zweiten Umkrystallisiren stieg der Schmelzpunkt auf $56\frac{3}{4}^{\circ}$ C., und beim Erstarren wurde die Oberfläche der Säure wellenförmig erhöht. Das dritte Umkrystallisiren hob den Schmelzpunkt auf $61\frac{1}{2}^{\circ}$ C. Die Säure erstarrte nun in concentrisch gruppirten kleinen Nadeln. Beim vierten Umkrystallisiren stieg der Schmelzpunkt auf $64\frac{1}{2}^{\circ}$ C., beim fünften auf $65\frac{1}{2}^{\circ}$ C., beim sechsten auf $66\frac{1}{4}^{\circ}$ C. Indem der Schmelzpunkt hierbei stieg, minderte sich die Deutlichkeit der Nadelchen, in denen die Säure erstarrte. Beim siebenten Umkrystallisiren änderte sich der Schmelzpunkt nicht merklich, aber die nadelartige Krystallisation wurde noch viel undeutlicher. Nochmals umkrystallisirt schmolz die Säure bei $66\frac{1}{2}^{\circ}$ C., indem die Nadelchen auf der erstarrten Masse fast ganz verschwanden und endlich bei dem neunten Umkrystallisiren verschwanden die Nadelchen ganz. Gleichzeitig ging der Schmelzpunkt statt höher zu werden, auf 65° C. zurück. Diese Säure mußte nothwendig viel Butinsäure enthalten.

Da auch bei diesen Operationen die Stearinsäure nicht rein erhalten worden war, so mischte ich alle die alkoholischen Lösungen zusammen, welche bei diesem vielfachen Umkrystallisiren erhalten waren und setzte sie in den

Keller. Die hierbei nach 48 Stunden abgeschiedene Säure wurde ebenfalls entfernt, und die nun erhaltene alkoholische Lösung mit etwa dem fünften Theil ihres Volums kochenden Wassers gemischt. Es schied sich, als die Mischung im Keller erkaltete, eine ziemliche Menge der fetten Säure aus, deren Schmelzpunkt aber bei $54\frac{1}{2}^{\circ}\text{C.}$ lag. Beim ersten Umkrystallisiren stieg er jedoch auf 56°C. , beim zweiten auf $56\frac{3}{4}^{\circ}\text{C.}$, beim dritten auf $62\frac{2}{3}^{\circ}\text{C.}$, beim vierten auf $66\frac{3}{4}^{\circ}\text{C.}$, beim fünften auf $68\frac{1}{2}^{\circ}\text{C.}$, beim sechsten auf 69°C. , beim siebenten auf $69^{\circ},1$ bis $69^{\circ},2$. Als die Säure bei 56°C. schmolz, hatte sie nach dem Erstarren das Ansehen des Gemisches von Stearinsäure und Palmitinsäure, welchem ich früher den Namen Anthropinsäure gegeben hatte. Sie erschien grofsblättrig krystallinisch. Beim fernerem Umkrystallisiren aber verschwand zwar bald diese Form, die Säure wurde unkrystallinisch (beim Schmelzpunkt $56\frac{3}{4}^{\circ}\text{C.}$), aber nach dem folgenden Umkrystallisiren zeigte die geschmolzene und wieder erstarrte Säure auf der Oberfläche nadelförmige Krystallisation. Diese nahm bei steigendem Schmelzpunkt allmählig ab, so dafs die bei $68\frac{1}{2}^{\circ}\text{C.}$ schmelzende Säure nur noch Spuren davon an sich trug. Die bei $69^{\circ},1$ bis $69^{\circ},2\text{C.}$ schmelzende Säure endlich verhielt sich ganz wie reine Stearinsäure. Jene nadelförmige Krystallisation einer Säure, die einen höheren Schmelzpunkt besitzt als die Palmitinsäure, hatte ich bis dahin noch nicht beobachtet. Es liegt die Vermuthung nahe, dafs sie durch Beimengung einer kleinen Menge Butinsäure, die in den anderen thierischen Fetten nicht hat gefunden werden können, zu der Stearinsäure veranlafst wird.

Dafs die, wie eben ausführlich beschrieben, gewonnene bei $69^{\circ},1$ — $69^{\circ},2\text{C.}$ schmelzende Säure reine Stearinsäure ist, bestätigt die Elementaranalyse derselben.

I. 0,210 Grm. derselben lieferten 0,5843 Grm. Kohlensäure und 0,2397 Grm. Wasser.

II. 0,2005 Grm. gaben 0,557 Grm. Kohlensäure und 0,228 Grm. Wasser.

Hieraus folgt folgende Zusammensetzung dieser Säure:

	I.	II.	berechnet.	
Kohlenstoff	75,88	75,77	76,06	36 C
Wasserstoff	12,68	12,62	12,68	36 H
Sauerstoff	11,44	11,61	11,26	4 O
	100.	100.	100.	

Die ursprüngliche alkoholische Flüssigkeit, aus welcher durch essigsaure Magnesia die drei Portionen gefällt worden waren, welche wesentlich die Butinsäure und Stearinsäure enthielten, wurde allmählig weiter durch Lösungen von 12 Grm. essigsaurer Magnesia in Alkohol in der oft beschriebenen Weise gefällt. Hierbei wurden nach und nach Magnesiaverbindungen erhalten, die bei ihrer Zersetzung durch Kochen mit verdünnter Säure fette Säuren lieferten, die bei 55° C., $54\frac{1}{2}^{\circ}$ C., $53\frac{1}{2}^{\circ}$ C., $53\frac{1}{2}^{\circ}$ C., endlich bei 43° C. flüssig wurden. Nach Fällung dieser letzten Portion gab essigsaure Magnesia keinen weiteren Niederschlag mehr. Alle diese Säureportionen wurden mit einander vereinigt, und aus der alkoholischen Lösung umkrystallisirt. Dabei stieg ihr Schmelzpunkt allmählig auf $56\frac{1}{2}^{\circ}$ C., $60\frac{3}{4}^{\circ}$ C., $61\frac{1}{2}^{\circ}$ C., $61\frac{3}{4}^{\circ}$ C., endlich auf 62° C. Zugleich nahm die Säure, die anfänglich unkrystallinisch erstarrte, immer mehr die nadelförmige Krystallisation der vermeintlichen Margarinsäure an, die zuletzt jedoch der schuppig krystallinischen Form der Palmitinsäure Platz machte. Die Butter enthält von den bisher von mir untersuchten thierischen Fetten die größte Menge Palmitin, liefert daher auch am leichtesten Palmitinsäure.

Dafs diese Säure, die in ihren physikalischen Eigenschaften vollkommen mit der Palmitinsäure übereinstimmte, wirklich nichts anderes war, als diese Säure, dafür sprechen namentlich die Resultate, welche ich bei ihrer Analyse erhielt. Sie sind folgende.

I. 0,2836 Grm. dieser Säure lieferten 0,7767 Grm. Kohlensäure und 0,3186 Grm. Wasser.

II. 0,2004 Grm. gaben 0,5492 Grm. Kohlensäure und 0,2255 Grm. Wasser.

Diese Zahlen führen zu folgender Zusammensetzung der Palmitinsäure aus Butter:

	I.	II.	III.	
Kohlenstoff	74,69	74,74	75,00	32 C
Wasserstoff	12,48	12,50	12,50	32 H
Sauerstoff	12,83	12,76	12,50	4 O
	100.	100.	100.	

Nachdem durch die bisher beschriebenen Operationen die grösste Menge der Butinsäure, Stearinsäure und auch ein grosser Theil der Palmitinsäure abgeschieden war, konnten nun noch leichter in Alkohol lösliche, und schwerer durch essigsäure Magnesia aus der alkoholischen Lösung fällbare Säuren mit anderem Schmelzpunkt als die drei genannten theils in der ursprünglichen Flüssigkeit enthalten seyn, welche nicht mehr durch essigsäure Talkerde gefällt werden konnte, theils in den alkoholischen Lösungen, aus denen endlich die Palmitinsäure durch Umkrystallisation rein abgeschieden worden war.

Um diess zu untersuchen, wurde letztere Lösung mit etwa dem vierten Theil ihres Volums kochenden Wassers vermischt und im Keller längere Zeit stehen gelassen. Die heraus krystallisirende Säure schmolz erst bei 53° C., konnte daher nur sehr wenig der leichter schmelzenden Säure enthalten. Die davon abgepresste und filtrirte Flüssigkeit wurde darauf mit der einen Ueberschufs an Magnesia enthaltenen gemischt, aus der also kein Magnesiasalz mehr niederfallen konnte und nach Zusatz von überschüssigem Kalihydrat (um die Bildung von Aetherarten unter dem Einflusse der in der Flüssigkeit enthaltenen freien Essigsäure zu vermeiden) der Destillation unterworfen.

Da der in der Retorte bleibende Rückstand möglicher Weise auch noch etwas ölsaures Kali enthalten und die Gegenwart gerade der Oelsäure die Untersuchung sehr erschweren konnte, so löste ich die von dem überschüssigen Kali abgeschiedene Seife in Alkohol, filtrirte die Lösung und schlug sie mit einer Lösung von neutralem essigsauren Bleioxyd nieder. Der Niederschlag wurde gewaschen, ge-

trocknet, und in Form eines sehr feinen Pulvers in Aether gebracht, der in der That noch eine geringe Menge eines Bleisalzes aufnahm.

Die aus dem mit Aether ausgewaschenen Bleisalze durch anhaltendes Kochen mit sehr verdünnter Salzsäure abgetrennte fette Säure schmolz bei $41\frac{1}{2}^{\circ}\text{C}$. Dieser niedrige Schmelzpunkt liefs mich vermuthen, dafs nicht blofs Myristinsäure, sondern vielleicht auch die Säure, deren Magnesiasalz selbst in etwas verdünntem Alkohol leichtlöslich ist, und welche ich in den Verseifungsproducten des Wallraths gefunden hatte, die Cocinsäure, auch in denen der Butter vorkommen möchte. Um zunächst über letzteres gewifs zu werden, löste ich diese Säure in wenig Alkohol und versetzte die Mischung mit überschüssigem Ammoniak in Wasser. Zu der Mischung setzte ich nun noch etwas Salmiaklösung und endlich eine Lösung von schwefelsaurer Talkerde. Der entstandene Niederschlag wurde abfiltrirt und mit Wasser gewaschen. Darauf liefs ich das Wasser durch Alkohol verdrängen, fand aber, dafs derselbe nur sehr geringe Mengen des Magnesiasalzes gelöst hatte. Darauf kochte ich dasselbe mit vielem Alkohol, liefs die Lösung wieder erkalten, und prefste den erhaltenen Niederschlag von dem Alkohol ab. Die filtrirte alkoholische Lösung wurde darauf mit überschüssiger essigsaurer Baryterde versetzt und der erhaltene Niederschlag durch Salzsäure zersetzt. Die Menge der so erhaltenen fetten Säure war nur gering und ihr Schmelzpunkt lag bei 40°C . Aus ihr durfte ich nicht hoffen, reine Cocinsäure zu gewinnen, deren Schmelzpunkt bei einigen und dreissig Graden liegt. Die von dem Barytniederschlag getrennte Flüssigkeit enthielt nur noch Spuren einer flüssigen fetten Säure, wahrscheinlich Oelsäure.

Aus diesen Versuchen folgt, dafs Cocinsäure in den Verseifungsproducten der Butter nicht aufgefunden werden kann. Ob nicht Spuren davon dennoch darin enthalten sind, läfst sich jedoch nicht entscheiden.

Um nun zu untersuchen, welche Säure neben Palmitin-

säure und vielleicht auch neben Spuren von Stearinsäure und Butinsäure in dem in kaltem Alkohol nicht gelöst gebliebenen Theil des Magnesiasalzes enthalten war, kochte ich dasselbe mit einer etwas kleineren Menge Alkohol. Hierbei blieb ein Theil desselben ungelöst, ein anderer schied sich beim Erkalten der davon getrennten Alkohollösung aus, ein dritter blieb auch beim Erkalten in dem Alkohol gelöst. Als jedoch aus diesen drei Portionen des Magnesiasalzes die fetten Säuren wieder abgeschieden wurden, fand sich, daß dieselben nahezu denselben Schmelzpunkt und im übrigen ganz gleiches Aussehen hatten. Die aus dem ersten gewonnene Säure schmolz nämlich bei 44°C ., die aus dem zweiten bei $43\frac{1}{4}^{\circ}\text{C}$., die aus dem dritten bei $43\frac{1}{2}^{\circ}\text{C}$.

Deshalb löste ich diese Säure wieder in Alkohol und stellte die Lösung 48 Stunden in den Keller. Die abgeschiedene und abgepresste Säure schmolz bei $46\frac{1}{2}^{\circ}\text{C}$. Als sie aber nochmals auf dieselbe Weise umkrystallisirt wurde, stieg ihr Schmelzpunkt auf $57\frac{1}{2}^{\circ}\text{C}$. Die so abgeschiedene Säure mußte wesentlich Palmitinsäure enthalten. Die beiden hievon abgepressten Flüssigkeiten verdünnte ich mit einer kleinen Menge heißen Wassers und setzte die Mischung wieder in den Keller.

Da jedoch der Schmelzpunkt der abgeschiedenen Säure nur unbedeutend höher war (er stieg auf 45°C .) als der, welcher das Gemisch der fetten Säuren vor dieser Operation besaß, so löste ich dieselbe wieder in der abgepressten alkoholischen Lösung kochend auf, und versetzte die Lösung mit einer kleinen Menge einer kochenden Lösung von essigsaurer Baryterde ¹⁾. Der beim Erkalten entstandene Niederschlag wurde abfiltrirt, ausgepresst und durch Kochen mit Salzsäure zersetzt. Die erhaltene Säure schmolz bei 45°C . Sie wurde als wesentlich noch Palmitinsäure enthaltend, nicht weiter untersucht.

1) Essigsäure Magnesia war nicht mehr zur Fällung anzuwenden, weil das Magnesiasalz der zu untersuchenden fetten Säure in Alkohol nicht unlöslich war.

Die von diesem Barytsalz getrennte Flüssigkeit wurde noch zweimal durch kleine Portionen essigsaurer Baryterde gefällt. Durch Zersetzung des zuerst erhaltenen Niederschlags wurde eine bei $43\frac{1}{2}^{\circ}\text{C.}$ schmelzende Säure gewonnen. Die aus dem letzten abgeschiedene schmolz bei $45\frac{1}{2}^{\circ}\text{C.}$ Endlich blieb in der Lösung eine kleine Menge einer fetten Säure, deren Schmelzpunkt noch etwas niedriger war. Er lag bei 36°C.

Jene bei $43\frac{1}{2}^{\circ}\text{C.}$ und bei $45\frac{1}{2}^{\circ}\text{C.}$ schmelzende Säureportionen mußten im Wesentlichen aus der bei niedrigerer Temperatur als die Palmitinsäure schmelzenden Säure bestehen. Allerdings konnte ihr noch Palmitinsäure und Oelsäure beigemischt seyn. Um diese noch vollständiger zu entfernen, wurden beide Säureportionen in wenig Alkohol aufgelöst und die Lösung im Keller der Erkaltung überlassen. Die bei $43\frac{1}{2}^{\circ}\text{C.}$ schmelzende Säure setzte hiebei eine Säure ab, die, nachdem sie abgepresst und vom anhängenden Alkohol befreit war, bei $46\frac{1}{2}^{\circ}\text{C.}$ schmolz. Aus der anderen Lösung dagegen schied sich nur eine geringe Menge Substanz aus, und der Schmelzpunkt dieser Portion war höher, er betrug $49\frac{1}{4}^{\circ}\text{C.}$ In diesen beiden Säureportionen befand sich ohne Zweifel noch viel Palmitinsäure. Die davon abgepressten und filtrirten alkoholischen Lösungen wurden mit wenig Wasser gemischt und nochmals stark erkaltet. Jene schied dabei eine bei 45°C. , diese eine bei 48°C. schmelzende Säure ab. In den alkoholischen Lösungen mußten hiebei die geringen Spuren von Oelsäure, die etwa noch vorhanden seyn mochten, gelöst bleiben.

Obgleich diese beiden Säureportionen unmöglich rein seyn konnten, so mußte ich doch von weiterer Reinigung abstehen, da die Menge der noch übrigen Substanz zu gering geworden war. Die Eigenschaften derselben stimmten jedoch sehr gut mit denen überein, welche die aus dem Wallrath abgeschiedene Myristinsäure besessen hatte. Ich glaubte daher die Hauptmasse dieser beiden Säureportionen für Myristinsäure halten zu dürfen und hoffte, daß die Elementaranalyse darüber entscheiden würde. Ich habe

daher zwei solcher Analysen sowohl von der bei 45° als von der bei 48° C. schmelzenden Säureportion ausgeführt. Die Resultate derselben bestätigen die Richtigkeit meiner Vermuthung.

I. 0,2494 Grm. der bei 45° C. schmelzenden Säure lieferten 0,6726 Grm. Kohlensäure und 0,2756 Grm. Wasser.

II. Aus 0,2065 Grm. erhielt ich 0,556 Grm. Kohlensäure und 0,2277 Grm. Wasser.

III. 0,2441 Grm. der bei 48° C. schmelzenden Säure gaben 0,6597 Grm. Kohlensäure und 0,2697 Grm. Wasser.

IV. 0,212 Grm. derselben Säure lieferten 0,5724 Grm. Kohlensäure und 0,2335 Grm. Wasser.

Hieraus folgt folgende Zusammensetzung:

	I.	II.	III.	IV.	Berechnet.
Kohlenstoff	73,55	73,43	73,71	73,64	73,69 28 C
Wasserstoff	12,28	12,25	12,28	12,24	12,28 28 H
Sauerstoff	14,17	14,32	14,01	14,12	14,04 4 O
	100.	100.	100.	100.	100.

Die gewonnenen Zahlen stimmen genau mit der Zusammensetzung der Myristinsäure überein. Da daher nicht blofs die Eigenschaften, sondern auch die Zusammensetzung dieser Säure mit denen der Myristinsäure übereinkommt, so halte ich mich für berechtigt, den Hauptbestandtheil der analysirten Säure damit für identisch zu erklären, obgleich es mir nicht möglich gewesen ist, diese Säure ganz rein aus der Butter darzustellen, oder den Grad ihrer Verunreinigung zu prüfen.

Wenn nun in den Verseifungsproducten der Butter Myristinsäure enthalten ist, so muß die Butter selbst ein glycerinhaltiges Fett enthalten, welches man Myristin nennen kann.

Die Resultate dieser Untersuchung sind in Kürze folgende:

1) Die von Bromeis aus der Butter dargestellte Margarinsäure, welche, wenn auch nicht ganz rein, doch von Stearinsäure frei seyn sollte, ist ein Gemisch von Stearinsäure und Palmitinsäure.

2) Die flüssige, nicht flüchtige Säure, welche in den Verseifungsproducten der Butter enthalten ist, besteht hauptsächlich aus gewöhnlicher Oelsäure, und nicht, wie dies Bromeis glaubte, aus einer von dieser verschiedenen Säure. Eine besondere Butterölsäure existirt nicht. Es ist also in der Butter gewöhnliches Olein enthalten.

3) In den Verseifungsproducten der Butter ist eine fette Säure enthalten, welche in ihrem Hydrate mehr als 38 Atome Kohlenstoff auf vier Atome Sauerstoff enthält. Diese Säure, die Butinsäure, ist höchst wahrscheinlich der Formel $C^{40}H^{40}O^4$ gemäß zusammengesetzt. Sie ist sehr schwer in kaltem Alkohol auflöslich und fällt bei der partiellen Fällung mit essigsaurer Talkerde mit den sich zuerst abscheidenden Säureportionen nieder. Ihr entspricht ein in der Butter enthaltenes Glycerin enthaltendes Fett, das Butin.

4) Neben Butinsäure ist aber in den Verseifungsproducten der Butter auch Stearinsäure enthalten, wenn auch nicht in vorwaltender Menge. Die Butter selbst enthält daher auch Stearin.

5) Die größte Masse der festen fetten Säuren aus der Butter besteht aber aus Palmitinsäure. Der größte Theil des festen Fetts der Butter ist also Palmitin.

6) Cocinsäure, d. h. eine bei etwas über 30° C. schmelzende, sehr leicht in Alkohol lösliche, mit Magnesia eine in diesem Lösungsmittel ebenfalls leicht lösliche Verbindung bildende Säure, kann in den Verseifungsproducten der Butter nicht aufgefunden werden.

7) Der am leichtesten in Alkohol lösliche Theil der festen fetten Säuren, welche durch Verseifung aus der Butter entstehen, ist Myristinsäure. In der Butter ist daher das Vorkommen von Myristin anzunehmen.

Wenn man die Resultate, welche Lerch ¹⁾ bei seiner Untersuchung der aus der Butter entstehenden, mit den Wasserdämpfen flüchtigen Säuren erhalten hat, mit den obigem

2) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 49, S. 212.*

obigen combinirt, so wird man zu dem interessanten Resultate geführt, daß die Butter die Glycerinfette einer ganzen Reihe von Säuren enthält, welche der Fettsäurereihe angehören. Lerch fand in den Verseifungsproducten derselben vier Säuren:

- 1) Buttersäure $C^8 H^8 O^4$.
- 2) Capronsäure $C^{12} H^{12} O^4$.
- 3) Caprylsäure $C^{16} H^{16} O^4$.
- 4) Caprinsäure $C^{20} H^{20} O^4$.

Die Atomenzahl des Kohlenstoffs und Wasserstoffs ist in diesen Formeln durch 4 theilbar. Von den Säuren, welche derselben Reihe angehören, deren Kohlenstoffatomanzahl aber nicht durch 4, sondern nur durch 2 theilbar ist, kommt keine in der Butter vor. Weder ist darin Waleriansäure, noch Oenanthylsäure, noch Pelargonsäure enthalten. Dasselbe gilt für die festen, fetten Säuren der Butter. Diese sind:

- 1) Myristinsäure $C^{28} H^{28} O^4$.
- 2) Palmitinsäure $C^{32} H^{32} O^4$.
- 3) Stearinsäure $C^{36} H^{36} O^4$.
- 4) Butinsäure $C^{40} H^{40} O^4$.

Die in ihrer Zusammensetzung zwischen diesen stehenden Säuren sind in der Butter nicht zu entdecken. Wenn nicht die Säure von der Formel $C^{24} H^{24} O^4$ ausfiele, so würden alle in der Zusammensetzung zwischen der Buttersäure ($C^8 H^8 O^4$) und Butinsäure ($C^{40} H^{40} O^4$) (diese selbst mit eingeschlossen) stehenden Säuren, deren Zusammensetzung durch die Formel $C^{4n} H^{4n} O^4$ ausgedrückt werden kann, in den Verseifungsproducten der Butter enthalten seyn.

Die Butter ist nicht das einzige Fett, in dem dieses Gesetz nachgewiesen ist. Görgey ¹⁾ hat schon gezeigt, daß aus dem Cocosnufsöl, welches wie die Butter ein salbenartiges Fett ist, durch Verseifung nur solche Säuren entstehen, deren Kohlenstoffatomanzahl durch 4 theilbar ist. Er und Fehling fanden darin:

1) Ann. der Chem. u. Pharm. Bd. 66, S. 313*.

- 1) Capronsäure $C^{12}H^{22}O^4$.
- 2) Caprylsäure $C^{18}H^{36}O^4$.
- 3) Caprinsäure $C^{20}H^{40}O^4$.
- 4) Pichurimalgsäure $C^{24}H^{48}O^4$.

Außerdem hat Görgey das Vorkommen der beiden folgenden Säuren in dieser fetten Substanz wahrscheinlich gemacht. Diese sind:

Myristinsäure $C^{28}H^{56}O^4$.

Palmitinsäure $C^{32}H^{64}O^4$.

Diese Umstände machen es wahrscheinlich, daß in den Verseifungsproducten der Fette überhaupt nur solche Säuren vorkommen, deren Kohlenstoffatomanzahl durch 4 theilbar ist. Aus meinen Untersuchungen der Fette geht nicht nur hervor, daß die wichtigste der Säuren, der man eine Formel zuschrieb, welche diesem Gesetze nicht unterworfen ist, ich meine die Margarinsäure, ein Gemenge zweier Säuren ist, die nicht von diesem Gesetze abweichen, sondern man darf aus denselben auch schließen, daß die Methoden, welche man bis zu meinen Arbeiten über die Fette zur Scheidung der fetten Säuren anwendete, nicht gestatteten, sich von der Reinheit derselben zu überzeugen. Es wird daher höchst wahrscheinlich, daß, wo irgend aus den Fetten scheinbar Zwischenglieder der Säurereihe, deren Kohlenstoffgehalt durch 4 theilbar ist, dargestellt worden sind, von diesen Substanzen dasselbe gilt, was ich bei der Margarinsäure nachgewiesen habe, daß sie nämlich aus einem Gemisch zweier jenem Gesetz entsprechender Säuren bestehen.

Deshalb wage ich auch die Vermuthung schon jetzt auszusprechen, daß die aus dem Wallrath von mir dargestellten Säuren, welche ich Cetinsäure und Cocinsäure genannt habe und von denen die erstere aus $C^{30}H^{60}O^4$, die letztere aus $C^{26}H^{52}O^4$ zu bestehen schien, noch Gemenge gewesen sind. Die geringen Quantitäten dieser Säuren, welche ich aus dem Wallrath erhielt, hinderten mich alle die Versuche damit anzustellen, welche ihre vollkommene Reinheit hätten erweisen können. Auch hatte ich, als ich

die Untersuchung des Wallraths ausführte, noch nicht den Werth dieser Prüfung kennen gelernt; ich hatte die Gemengtheit der Margarinsäure noch nicht entdeckt.

Diese Umstände haben mich veranlaßt, aus einer grossen Menge Wallrath (10 Pfund) die fette Säure darzustellen und soll diese dazu dienen, die Natur der in Alkohol löslichen Bestandtheile derselben genauer auszumitteln, eine Arbeit, welcher ich mich demnächst unterziehen will.

In seinem Lehrbuch der physiologischen Chemie (2te Auflage 1853 S. 71) hat Lehmann einige Zweifel ausgesprochen gegen meine Angabe, daß die Margarinsäure ein Gemenge von Stearinsäure und Palmitinsäure sey, welche zum Theil in dem eben Angeführten ihre Erledigung finden. Lehmann meint nämlich, daß, obgleich er die von mir für meine Ansicht beigebrachten Gründe als gewichtig anerkennt, es doch auffallend sey, daß in der Reihe der thierischen Fette, welche von der Cocinsäure bis zur Stearinsäure vollständig sey, gerade das Fett ausfallen sollte, welches der Margarinsäure entspräche. Dieser Einwurf fällt fort, wenn nicht nur das der Margarinsäure, sondern auch das der Cocinsäure und Cetinsäure entsprechende Fett ausfallen, wie das durch meine letzten Untersuchungen wahrscheinlich wird.

Lehmann's zweiter Einwand aber stützt sich auf die Untersuchungen von Patrick Duffy ¹⁾ über das Stearin, welcher gefunden hat, daß demselben Stearin unter gewissen Umständen verschiedene Schmelzpunkte gegeben werden können. Er meint offenbar, daß, wenn es mir gelang, aus der vermeintlichen Margarinsäure zwei Säuren von verschiedenem Schmelzpunkt und von einem anderen Schmelzpunkt als die Margarinsäure darzustellen, diese drei Säuren dennoch identisch seyn könnten. Er übersieht jedoch gänzlich, daß ich nicht nur durch den Schmelzpunkt, sondern auch durch alle übrigen Eigenschaften und namentlich auch durch die Analyse ihre Verschiedenheit aufser Zweifel gesetzt habe.

1) *Quarterly journ. of the chemic. soc.* T. 5, p. 197* n. 303.*

Ebenso zweifelt Lehmann ¹⁾ an der Richtigkeit meiner Angabe, daß auch die Aethalsäure ein Gemenge mehrerer Säuren, darunter namentlich Stearinsäure und Palmitinsäure, sey, obgleich meine elementar-analytischen Untersuchungen der aus der vermeintlichen Aethalsäure gewonnenen Säuren ihre Verschiedenheit aufs Evidenteste nachweist. Die Behauptung, daß eine Menge von den gewissenhaftesten Forschern ermittelte Thatsachen, namentlich die von Fridau aufgefundenen, für die Existenz einer Aethalsäure sprechen, ist so unbestimmt und so wenig motivirt, daß man nicht weiß worauf sich Lehmann eigentlich stützt.

Wenn ich zwar zugeben muß, daß die Versuche der früheren Forscher vor meinen Arbeiten zur Annahme der Existenz einer Aethalsäure führen mußten, so darf ich doch behaupten, nicht nur daß die Resultate meiner Versuche sich in schneidenden Widerspruch mit denen der früheren Untersuchungen stellen, sondern auch daß sie Aufklärung darüber geben, wie es kommen konnte, daß die ausgezeichneten Männer, welche sich früher mit der Untersuchung der Fette beschäftigt haben, zu unrichtigen Resultaten gelangten. Es liegt dieß allein darin, daß diesen die Mittel unbekannt waren, mit deren Hülfe ich Scheidungen von Stoffen möglich machte, die man bis dahin nicht zu scheiden vermochte.

Auch der Ansicht, daß die Arbeiten von Fridau den meinen widersprechen, muß ich entschieden entgegen treten. Dieser hat nämlich nur das Aethal und Verbindungen, die er daraus dargestellt, nicht aber die vermeintliche Aethalsäure selbst untersucht. Da nun das Aethal nach meinen Untersuchungen ein Gemenge von viel Aethal ($C^{32} H^{34} O^2$) mit wenig Stethal ($C^{26} H^{28} O^2$) ist, welche beide Körper als Alkoholarten betrachtet werden müssen, so muß die Zersetzungsweise beider unter analogen Umständen analog seyn. Fridau hat daher bei seinen Versuchen stets Gemenge analoger Producte von Aethal und Stethal untersucht. Da aber die Menge des letzteren im Verhältniß zu

1) Lehrbuch der physiolog. Chem. (1853) Bd. I, S. 69*.

der des Aethals nur gering ist, beide Körper aber in ihrer procentischen Zusammensetzung nicht sehr verschieden sind (ersteres enthält 79,34 Proc., letzteres 80,00 Proc. Kohlenstoff), so mußte Fridau bei der Elementaranalyse Zahlen erhalten, welche der Annahme des Radicals $C^{32}H^{33}$ in diesen Verbindungen nicht entgegen standen. Doch ist es auffallend, und das spricht gerade für die Richtigkeit meiner Untersuchungen, daß derselbe oft mehr Kohlenstoff in jenen Körpern fand, als die Formel verlangt, obgleich man sonst stets eine zu geringe Menge Kohlenstoff zu erhalten pflegt. So fand er beim Cetyljodür 54,58 Proc. statt 54,57 Proc.; beim Cetylsulphhydrat 74,55 Proc. statt 74,42 Proc.; beim Cetylophenylamin 83,47 Proc. statt 83,28 Proc.; beim Bicytylophenylaminplatinchlorid 61,78 Proc. statt 61,03 Proc. Kohlenstoff.

Zu dieser Besprechung des von Lehmann über die Resultate meiner Arbeiten ausgesprochenen Urtheils hat mich namentlich die Betrachtung veranlaßt, daß durch nichts der Fortschritt der Wissenschaft und die Verbreitung neuer Entdeckungen mehr gehemmt wird, als durch in weit verbreiteten Lehrbüchern ausgesprochene absprechende Urtheile ohne gründliche Würdigung *aller* bekannten That-sachen. Sollte aber auch wirklich dadurch der allgemeinen Annahme meiner Entdeckungen ein Hemmschuh angelegt seyn, so bleibt mir doch die Ueberzeugung, daß die Wahrheit endlich durchdringen muß und wird.

VIII. Untersuchungen über das Wismuth; von R. Schneider.

Zweite Abhandlung ¹⁾).

Ueber den Kupferwismuthglanz, eine neue Mineral-
species.

Die Varietäten des Wismuthglanzes, deren Zusammen-
setzung durch zuverlässige Analysen festgestellt worden
ist, sind folgende:

1. *W. von Riddarhytta in Schweden* (Westmanland),
nach der Analyse von H. Rose ²⁾ bestehend aus:

80,98	Proc. Wismuth und
18,72	" Schwefel;
99,70.	

2. *W. von Retzbanya im Bannat*, nach der Analyse
von Wehrle ³⁾ bestehend aus:

80,96	Proc. Wismuth und
18,28	" Schwefel
99,24	

also fast genau übereinstimmend mit dem von Riddarhytta:

3. *W. von Redruth in Cornwall*, von Warrington ⁴⁾
zusammengesetzt gefunden aus:

72,49	Proc. Wismuth
20,00	" Schwefel
3,70	" Eisen
3,81	" Kupfer
100,00.	

4. *W. von Gjellebäck in Norwegen* nach Scheerers ⁵⁾
Analyse zusammengesetzt aus:

1) Die erste findet sich in d. Ann. Bd. 88, S. 45.

2) Gilbert's Annalen, LXXII, 190.

3) Baumgartners Zeitschrift, X, 385.

4) Philos. Magaz. IX, 29.

5) Poggend. Annalen, 65, 299.

79,77 Proc. Wismuth

19,12 „ Schwefel

0,14 „ Kupfer

0,15 „ Eisen

99,18.

Das Verhältniß des Kupfer- und Eisengehaltes der beiden letztgenannten Varietäten scheint, worauf schon Ram-
melsberg¹⁾ aufmerksam gemacht hat, anzudeuten, daß die-
selben etwas Kupferkies beigemischt enthalten.

Das an verschiedenen Orten (Schneeberg, Schwarzen-
berg, Johannegeorgenstadt) des sächsischen Erzgebirges un-
ter dem Namen »Wismuthglanz« vorkommende Mineral
ist bisher noch niemals Gegenstand genauer analytischer
Untersuchungen gewesen; nur nach seinem äußeren An-
sehen und nach der Art seines Vorkommens scheint man
es ohne Weiteres für identisch mit Wismuthglanz genom-
men zu haben. — Es ist der Zweck der vorliegenden klei-
nen Arbeit, darzuthun, daß das fragliche Mineral nicht
wirklich Wismuthglanz ist, — daß dasselbe vielmehr eine
besondere, bisjetzt unbekannte Mineralspecies darstellt, die
mit dem Namen »Kupferwismuthglanz« bezeichnet werden
mufs.

Das Mineral, das mir zur Untersuchung gedient hat,
war dem hiesigen königlichen Mineralien-Cabinet entnom-
men und verdanke ich dasselbe der Güte des Hrn. G. Rose.
Dasselbe war bezeichnet: »Wismuthglanz vom Tannenbaum
in Johannegeorgenstädter, resp. im Schwarzenberger Re-
viere.«

Dieser vermeintliche Wismuthglanz stellt dünne säulen-
förmige längsgestreifte Krystalle dar von hellgrauer, in
zinnweis geneigter Farbe und lebhaften Metallglanz, die
in ein meist loses (bisweilen auch dichteres) Aggregat von
krystallinisch körnigem Quarz maschenartig eingelagert sind.

Eine vollständige Trennung von Erz und Gangart auf
mechanischem Wege hat sich wegen der innigen Verwach-
sung beider nicht ermöglichen lassen und hat auch aus

1) Handwörterbuch, II. Abth. S. 273.

diesem Grunde das specifische Gewicht des fraglichen Minerals leider nicht mit Genauigkeit bestimmt werden können.

In seinem äußeren Ansehen vom Wismuthglanze (der oben erwähnten Fundorte) wenig verschieden, zeigt dasselbe in seinem chemischen Verhalten nicht unbedeutende Abweichungen von jenem. In der offenen Glasröhre erhitzt, giebt es leicht etwas Schwefel aus, später entweicht schweflige Säure. Vor dem Löthrohre auf Kohle für sich behandelt, schmilzt es unter Aufschäumen und Spritzen ziemlich leicht; mit Soda giebt es nach länger fortgesetztem Blasen, wobei die Kohle dunkelgelb beschlägt, ein im Verhältniß zur angewandten Erzmenge nicht unbedeutendes Kupferkorn.

Durch kochende Salpetersäure wird es unter Ausscheidung von Schwefel zersetzt; die dabei erhaltene Lösung ist intensiv blaugrün gefärbt. Aetzammoniak bewirkt darin einen voluminösen weissen Niederschlag von Wismuthoxydhydrat, während die Flüssigkeit sich schön dunkelblau färbt. Von heifser concentrirter Chlorwasserstoffsäure wird es unter Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas zersetzt mit Hinterlassung eines geringen schwarzen Rückstandes; dieser letztere besteht aus etwas Schwefelkupfer, welches von Salzsäure bekanntlich nur schwierig und langsamer als Dreifach-Schwefelwismuth angegriffen wird. Wird die Zersetzung durch Chlorwasserstoffsäure bei völligem Luftabschluß (etwa unter Kohlensäure) bewirkt, so erhält man neben einem geringen schwärzlichen Rückstande eine ganz farblose Lösung, welche auf Zusatz von überschüssigem Ammoniak (unter Ausfällung des Wismuthoxydes) sich anfangs nur ganz schwach bläulich färbt, beim mehrmaligen Uebergießen aus einem Gefäße in ein anderes aber schnell eine intensiv dunkelblaue Farbe annimmt. Ausserdem wird durch Kali ein voluminöser gelber Niederschlag (von Kupferoxydul und Wismuthoxyd) darin hervorgebracht. Es folgt hieraus, daß das Kupfer als Halb-Schwefelkupfer in dem Minerale enthalten ist. — Ausser dem Kupfer, das sich nach allen vorerwähnten Reactionen als ein wesentli-

cher Bestandtheil des Minerals ankündigte, konnte bei der qualitativen Analyse ein sehr geringer Gehalt an Eisen nachgewiesen werden; derselbe scheint indeß nicht sowohl dem Erze selbst, als vielmehr dem Quarz (der Gangart) anzugehören, an dem hier und da eine geringe Braunfärbung (durch Eisenoxyd) wahrgenommen werden konnte. Möglich indeß auch, daß das Erz geringe Mengen von Kupferkies beigemengt enthält und daß sich hieraus der kleine Eisengehalt desselben erklärt. Nach einem Gehalte des Erzes an Silber, bekanntlich einem nicht seltenen Begleiter des Wismuths, habe ich vergebens gesucht.

Zur quantitativen Analyse wurden die erzeichsten Stüchchen des gröblich zerkleinerten Minerals ausgewählt; eine völlige Absonderung des anhängenden Quarzes wurde bei der großen Reinheit des letzteren nicht für nöthig befunden. Ueber den Gang der Analyse habe ich wenig zu sagen: dieselbe ist nach bekannten Methoden ausgeführt worden. Die Zersetzung der Substanz geschah durch rothe rauchende Salpetersäure. Der Quarz blieb dabei ganz farblos zurück; aus der Differenz der Gewichte der angewandten Substanz und des rückständigen Quarzes ergab sich das Gewicht der zur Analyse gekommenen Erzmenge. — Der Schwefel wurde theils als schwefelsaurer Baryt zur Wägung gebracht, theils in Substanz abgeschieden und als solcher gewogen. Es wurde im letzteren Falle nicht versäumt, denselben nach der Wägung im tarirten Tiegel bei Luftzutritt zu verbrennen, um ihn auf einen etwaigen fixen Rückstand zu prüfen. Es kommt nämlich bei Mineralanalysen, bei denen während der Zersetzung Bergart im pulverförmigen Zustande und zugleich Schwefel in Substanz abgeschieden wird, leicht vor, daß dieser letztere, indem er zu Kugeln zusammenschmilzt, kleine Mengen der in der kochenden Flüssigkeit aufgeregten Bergart (bisweilen auch etwas unzersetzttes Erz) einschließt, wodurch das Gewicht desselben, wenn man ihn für reinen Schwefel nimmt, zu hoch gefunden werden muß. Da sich dann natürlich auch das Gewicht der rückständigen Gangart zu niedrig ergibt, der

begangene Fehler sich also gleichsam multiplicirt, so können bei Vernachlässigung jener Vorsichtsmaafsregel Resultate erhalten werden, die sich nicht unbedeutend von der Wahrheit entfernen.

Betreffs der Trennung des Wismuthoxydes vom Kupferoxyde durch kohlsaures Ammoniak ist zu bemerken, dafs dieselbe nur unter Beobachtung besonderer Vorsichtsmaafsregeln vollständig bewirkt werden kann. Versetzt man nämlich eine saure Lösung von Wismuthoxyd und Kupferoxyd mit überschüssigem kohlsaurem Ammoniak, so geht zwar, unter vollständiger Fällung des Wismuthoxydes, der allergrößte Theil des Kupferoxydes in die ammoniakalische Lösung über; das Wismuthoxydhydrat behält indess nach dem Filtriren, selbst wenn es anhaltend mit einer Lösung von kohlsaurem Ammoniak gewaschen worden ist, einen deutlichen Stich ins Blaue, herrührend von einer kleinen Menge zurückgehaltenen Kupferoxydes, welches auch durch fernerer Waschen mit kohlsaurem Ammoniak nicht völlig ausgezogen werden kann. Man thut deshalb gut, den Niederschlag von Wismuthoxydhydrat, nachdem man die darüberstehende Kupferlösung vorsichtig abfiltrirt hat und ehe man ihn selbst aufs Filtrum bringt, noch einmal in Salpetersäure aufzulösen, die Lösung mit Wasser zu verdünnen und durch Zusatz von überschüssigem kohlsaurem Ammoniak das Wismuthoxyd wieder zur Abscheidung zu bringen. Wenn sich der Niederschlag (nach längerem Stehen an einem warmen Orte) wieder vollständig zu Boden gesenkt hat, wird die darüberstehende kupferhaltige Flüssigkeit wieder vorsichtig abgegossen und, wenn es nöthig erscheinen sollte, die Behandlung des Niederschlages mit Salpetersäure und kohlsaurem Ammoniak noch einmal wiederholt. Man erhält auf diese Weise das Wismuthoxyd vollkommen (oder bis auf Spuren) frei von Kupfer. Keinenfalls dürfte die so modificirte Methode den übrigen zur Trennung des Wismuthoxydes vom Kupferoxyde vorgeschlagenen (z. B. der durch Cyankalium) an Genauigkeit nachstehen. Vielleicht dafs dieselbe mit gleich günstigem Erfolge auf die

Trennung des Bleioxydes zum Kupferoxyde übertragen werden kann.

Es sind zwei Analysen ausgeführt worden, die ein nahe übereinstimmendes Resultat geliefert haben.

Analyse I.

Nach Abzug der Gangart und einer kleinen Menge (0,007 Grm.) Eisenoxyd, welche, wie schon bemerkt, als wahrscheinlich der Gangart angehörig zu betrachten ist, ergab sich für das angewandte Erz das Gewicht von 1,141 Grm. Daraus wurden erhalten:

0,524 Grm. schwefels. Baryterde = 0,072 Grm. Schwefel;	
0,145 Grm. Schwefel in Substanz, also zusammen 0,217 Grm.	= 19,01 Proc. Schwefel;
0,798 Grm. Wismuthoxyd =	
0,715 Grm.	= 62,66 Proc. Wismuth;
0,264 Grm. Kupferoxyd =	
0,2105 Grm.	= 18,45 Proc. Kupfer.
	<u>100,12.</u>

Analyse II.

Die Menge der angewandten Substanz betrug 2,185 Grm. Daraus wurden abgeschieden:

0,980 Grm. schwefels. Baryterde = 0,135 Grm. Schwefel;	
0,2725 Grm. Schwefel in Substanz, also zusammen 0,4075 Grm.	= 18,65 Proc. Schwefel;
1,503 Grm. Wismuthoxyd =	
1,3475 Grm.	= 61,67 Proc. Wismuth;
0,520 Grm. Kupferoxyd =	
0,415 Grm.	= 18,99 Proc. Kupfer.
	<u>99,31.</u>

Als Mittel aus beiden Analysen ergibt sich:

62,16	Proc.	Wismuth,
18,72	"	Kupfer,
18,83	"	Schwefel,
<hr/>		
99,71.		

Bei einer Vergleichung dieser Zahlen findet man, daß der Schwefelgehalt der untersuchten Substanz nahezu hinreicht, um mit dem vorhandenen Kupfer Halb-Schwefelkupfer und mit dem vorhandenen Wismuth Dreifach-Schwefelwismuth zu bilden. Denn es gebrauchen

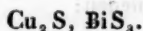
18,72 Proc. Kupfer zur Bildung von Halb-Schwefelkupfer	4,73 Proc. Schwefel;
62,16 Proc. Wismuth zur Bildung von Dreifach-Schwefelwismuth	14,34 Proc. Schwefel;
<hr/>	
zusammen	19,07 Proc. Schwefel:

Die Analyse ergab 18,83 Proc. Schwefel.

Zugleich zeigt sich, daß der an das Kupfer gebundene Schwefel fast genau ein Drittel von dem mit dem Wismuth verbundenen beträgt, denn:

$$4,73 : 14,34 = 1 : 3,03.$$

Das untersuchte Mineral ist demnach eine Verbindung von einem Aequivalent Halb-Schwefelkupfer mit einem Aequivalent Dreifach-Schwefelwismuth und erhält die Formel:



Diese giebt bei der procentischen Berechnung folgende Zahlen:

		Gefunden.
Bi	= 2600 = 62,04 Proc. Wismuth	62,16 Proc.
Cu ₂	= 791,2 = 18,87 Proc. Kupfer	18,72 Proc.
S ₄	= 800 = 19,09 Proc. Schwefel	18,83 Proc.
<hr/>		
4191,2.	100,00.	99,71.

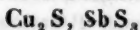
oder nach den näheren Bestandtheilen zusammengestellt:

Cu ₂ S	= 991,2 = 23,64 Proc. Halb-Schwefelkupfer
BiS ₃	= 3200 = 76,36 Proc. Dreifach-Schwefelwismuth.
<hr/>	
4191,2.	100,00.

Der sogenannte Wismuthglanz vom Erzgebirge trägt also mit Unrecht diesen Namen, — er stellt eine besondere, bis jetzt unbekannte Mineralspecies dar, die als

Kupferwismuthglanz

bezeichnet werden muß. Derselbe ist die dem von H. Rose ¹⁾ untersuchten und nach der Formel:



zusammengesetzt gefundenen Kupferantimonglanz (von Wolfsberg am Harz) entsprechende Wismuths-Verbindung. Es verdient untersucht zu werden, ob er mit diesem (von G. Rose krystallographisch bestimmten) isomorph ist, was mit einiger Wahrscheinlichkeit vorhergesehen werden kann.

Es findet demnach zwischen den Kupferwismuthglanze vom Erzgebirge und dem Kupferantimonglanze von Wolfsberg eine ähnliche Beziehung statt, wie zwischen dem Nadelierz von Beresowsk in Sibirien und dem Bournonit; auch diese beiden Mineralien haben eine ganz analoge Zusammensetzung, nur dafs in dem einen der elektronegative Bestandtheil von Dreifach-Schwefelwismuth, in dem anderen von Dreifach-Schwefelantimon ausgemacht wird. Die Zusammensetzung des Nadelerzes wird nach den Analysen von Frick ²⁾ durch die Formel:



ausgedrückt. Der Zusammensetzung des Bournonits hingegen entspricht nach den übereinstimmenden Analysen verschiedener Autoren die Formel:



Berlin, im Juli 1853.

1) Pogg. Annalen Bd. 35, S. 361.

2) Pogg. Annalen Bd. 31, S. 529.

IX. Ueber die Fessel'sche Rotations-Maschine; von Plücker.

Poisson hat bereits in einem besonderen Abschnitte seiner Mechanik die Bewegung bestimmt, die ein der Kraft der Schwere unterworfenen Rotations-Körper, welcher um seine Axe rotirt, in dem Falle annimmt, daß diese Axe um einen ihrer Punkte frei beweglich ist. Auch die neueste Arbeit des Hrn. Poinso^t, der das große Verdienst hat, daß er die Erscheinungen der Rotationsbewegung so entwickelt, daß man die einzelnen Schritte der Entwicklung gewissermaßen mit dem Auge verfolgen kann, enthält allgemeine Resultate, die sich leicht auf den eben bezeichneten Fall übertragen lassen. Nichts desto weniger liegen die fraglichen Erscheinungen bisher sehr wenig in unserer Anschauung und darum erscheint es mir ein erwünschtes Zusammentreffen, daß Hr. Fessel, früherer Lehrer an der Provinzial-Gewerbschule, jetzt durch die Gunst oder Ungunst der Verhältnisse ganz auf seine Kunst als Mechaniker angewiesen, — seinerseits einen Apparat construirt hat, welcher, indem er diese Erscheinung dem Auge vorführt, jeden überrascht und geeignet ist, auch den Eingeweihten auf einen Augenblick stutzig zu machen.

Der Fessel'sche Apparat (Fig. 7, Taf. II.)¹⁾, in der ursprünglichen Construction, besteht aus einer runden messingenen Scheibe A, deren Hauptmasse auf den äußeren aufgeworfenen Rand kommt, durch deren Mitte eine stählerne Axe B geht, welche von einem messingenen Ringe C getragen wird. Dieser Ring ist durch ein Scharnier D mit einem ungebogenen Eisenstift E verbunden, der in eine vertical stehende Hülse von Messing G paßt und in dieser sich frei drehen kann. Das Ganze steht auf einem hölzernen Fulse F.

Die innere Scheibe kann durch einen Faden, den man auf die stählerne Axe wickelt und dann abzieht, in starke

1) Im nächsten Heft.

rotirende Bewegung gesetzt werden. Dann scheint diese Scheibe mit ihrem Ringe nicht mehr der Schwere zu gehorchen und dreht sich, anfangs nur kaum merklich herabsinkend, um den verticalen Stift *E* in einer Richtung, welche der Richtung der Rotation der Scheibe in ihrem Ringe entgegengesetzt ist.

Hr. Fessel machte schon vor längerer Zeit beim Centriren eines Schwungrades eine Beobachtung, die ihn zur Construction seines Apparates führte ¹⁾. Den damals mir schon versprochenen Apparat überbrachte er mir erst vor einigen Wochen. Nachdem ich die oben beschriebene Wirkung gesehen, befestigte er, auf meine Veranlassung, den Ring mit der Scheibe mittelst des Scharniers an dem einen Ende einer messingenen Stange, so daß diese die feste Verlängerung der Axe bildete. Diese Stange konnte in eine messingene Hülse eingeklemmt und beliebig darin verschoben werden. Diese Hülse war um eine horizontale Axe beweglich, die ihrerseits an einer verticalen

1) Hr. Fessel schreibt mir unterm 26sten dieses Monats Folgendes:

»Den neuen Apparat habe ich, Ihrem Rathe zufolge, auf eine Spitze gesetzt, rotiren lassen. Der Versuch gelang *ganz herrlich*. Sollten Sie in der Notiz für Poggend. Ann. etwas von der Entstehungsgeschichte des Apparates sagen wollen, so bitte ich, folgende Andeutungen zu benutzen. Vor zwei Jahren liefs ich das 24 Zoll im Durchmesser haltende Rad eines Dampfmaschinen-Modells zwischen beiden Händen rotiren, um zu sehen, ob der Gehülfe das Rad richtig gearbeitet hätte.

Ich fühle hierbei, daß die Ebene des Rades während der Rotation fest war, und daß man eine Hand wegnehmen konnte, ohne daß das (nun blofs mit einem Zapfen aufliegende) Rad herunterfiel. Die hierbei sich zeigende Rotation in einer Horizontal-Ebene schrieb ich dem Heraufsteigen der hölzernen Axe an der Handfläche zu. Um das Heraufsteigen zu verhüten, liefs ich bei einem genauer construirten Apparate das Ellipsoid in einem Ringe rotiren, und wollte zwei vorstehende Stifte, welche die Verlängerung der Axe bildeten, also selbst nicht rotirten, abwechselnd unterstützen. Es zeigte sich aber bald, daß die Rotation in einer Horizontal-Ebene keine *zufällige*, sondern eine *wesentliche* war. Verschiedene Unfälle, die der Apparat bei diesen Versuchen erlitt, verursachten, daß er einstweilen bei Seite gelegt wurde, bis ich in der neuesten Zeit einem momentan nicht beschäftigten Arbeiter die Erneuerung und gleichzeitige Abänderung auftrag, welche vollkommen gelang »

Axe befestigt war (die Vorrichtung gehörte zu einem physikalischen Apparate). Die messingene Stange mit dem Ringe konnte hiernach jede beliebige Neigung annehmen und um die verticale Axe beliebig sich drehen.

Der so improvisirte Apparat gab die früheren Erscheinungen, zugleich aber traten andere unmittelbar hervor. Drehte sich die Scheibe in einer Vertical-Ebene, so bewegte sich die Axe nach entgegengesetzter Richtung in der Horizontal-Ebene herum. Wenn die erste Rotations-Bewegung allmählig abnahm, nahm die zweite zu. Wenn die zweite Bewegung durch eine äußere Kraft beschleunigt wurde, so schien der Ring mit der Scheibe leichter zu werden, indem er in die Höhe ging; bei einer Verzögerung der horizontalen Drehung hingegen, schien er schwerer zu werden, indem er sich senkte. Bei derselben Rotations-Geschwindigkeit der Scheibe nimmt die horizontale Rotation ihrer Axe zu oder ab, je nachdem die Kraft der Schwere vermehrt oder vermindert wird.

Nimmt man zum Beispiel die rotirende Scheibe von weichem Eisen, so hebt oder senkt sie sich während der Drehung, wenn man mit einem Magnetpole ihr voran geht oder ihr folgt und dadurch die horizontale Drehung der Axe beschleunigt oder verzögert. Diese Rotation nimmt ab oder zu, je nachdem man den Magnetpol unterhalb oder oberhalb der Scheibe hält.

Ueberzeugt, dafs der ganze in Bewegung gesetzte Apparat durch eine verticale Axe, welche auf einer blofsen Spitze ruht, getragen werden könne, schlug sich Hr. Fessel noch eine andere Modification in der Ausführung vor. Als Augenzeuge kann ich zwar über den Erfolg nicht berichten, aber was nicht zu bezweifeln war, ist wirklich eingetroffen ¹⁾).

Die Beziehung der Fessel'schen Maschine zu der Bohnenberger'schen springt in die Augen. In dieser dreht sich Alles um den Mittelpunkt der Figur, und die Axe mufs

1) Es bezieht sich hierauf der Eingang des oben mitgetheilten Briefauszugs.

durch ein Uebergewicht auf einer Seite beschwert werden. In jener bildet der Rotations-Körper, der *nicht* in seiner Mitte unterstützt ist, selbst das Uebergewicht, zu welchem das Gewicht des ihn haltenden Ringes noch hinzukommt. Hiernach bietet sich sogleich eine Verallgemeinerung der Construction der Bohnenberger'schen Maschine dar, wobei man den Rotations-Körper auf seiner Axe aus der Mitte des innern Ringes herausrücken läßt.

Doch es ist meine Absicht nicht, hier alle diese Modificationen des Apparates zu beschreiben, mit deren Ausführung die kunstfertige Hand des Hrn. Fessel gegenwärtig beschäftigt ist.

X. *Der Tastengyrotrop und seine Anwendung zu physikalischen Zwecken und in der elektromagnetischen Telegraphie; von E. Knorr.*

Es sind jetzt etwas über 18 Monate, daß ich anfang mit der elektrischen Telegraphie mich etwas specieller zu beschäftigen als es bis dahin geschehen konnte, wobei mein nächster Zweck war das Telegraphiren mittelst des Morse'schen Schreibeapparats zu erleichtern, und eine Einrichtung des elektromagnetischen Telegraphen zu finden, die denselben besonders zweckmäfsig machen möchte zum Gebrauch in Festungen, zur telegraphischen Verbindung der Außenwerke mit der Citadelle und zum Gebrauch bei Belagerungsarbeiten. Wider Erwarten erweiterte sich dieser Kreis nach mehreren Richtungen; ich bin aber von den Verhältnissen nicht so begünstigt gewesen, um diesen Gegenstand so weit verfolgen zu können, als ich wünschte, und es hat sich mir nicht die Gelegenheit geboten meine Apparate und mein telegraphisches System anderen als nur Kabinetversuchen

zu unterwerfen; auch hat manches von mir Projectirte aus Mangel an Mitteln unausgeführt bleiben müssen. Ausgeführt wurden bis zum August 1852 zwei telegraphische Zeichenapparate für Zwischenstationen gröfserer telegraphischer Linien, einer für den Gebrauch in Festungen etc. und einer der von mir in drei verschiedenen Einrichtungen projectirten Copulatoren. Letztere Apparate, die Copulatoren, sollen für jedes beliebige elektromagnetische Telegraphensystem denselben Zweck erfüllen wie die Translatoren für das System von Morse. Der Copulator, welchen ich ausführen liefs, war schon versucht, versteht sich im Kabinet, und hatte vollkommen befriedigende Resultate gegeben, als mir durch die Augsburger Allg. Zeitung vom 31sten Juli 1852 No. 213 die erste Kunde von den Translatoren zukam, Weiteres habe ich bis jetzt darüber noch nicht erfahren; nach dem zu urtheilen, was sich in jenem Blatte findet, mufs ich jedoch meine Copulatoren in der Einrichtung als wesentlich verschieden von den Translatoren halten. Eine kurze Notiz in russischer Sprache über die Copulatoren und über einige meiner anderen telegraphischen Apparate enthält die Nordische Biene vom 11ten Septbr. 1852 No. 202. Da hier in Kiew aufser für russische Literatur keine bedeutende Buchhandlung existirt, so entgeht mir selbst in wissenschaftlicher Beziehung wohl Vieles; war mir doch sogar das treffliche Werk von Schellen »der elektromagnetische Telegraph etc.« bis vor wenigen Wochen gänzlich unbekannt geblieben; es könnte daher wohl seyn, dafs sowohl an den gröfseren Telegraphenapparaten als an den secundären Instrumenten manches wäre, was ich für neu halte, obgleich es vielleicht schon längst bekannt seyn mag. Zu diesen secundären Instrumenten gehört der Tastengyrotrop, dessen Beschreibung ich mir hier mitzuthellen erlaube, da dieser kleine Apparat auch zu physikalischen Versuchen dienen kann. Der Zweck ist zunächst in einem Theile der Leitung eine schnelle Umkehrung der Richtung des Stroms zu bewirken, ausserdem findet der Apparat mit einigen kleinen Modificationen noch mehrfache andere Anwendung.

1. Fig. 8 u. 9, Taf. II. stellen den Apparat wie ich ihn bis jetzt angewendet in halber Gröfse dar, Fig. 9 ist die Ansicht des Apparats von oben, *a, b, c, d, e* sind messingene Ständer, in welche die Leitungsdrähte eingeschraubt werden können; *fk* ist eine Taste von Holz, welche bei *fo* und bei *xm* Schuhe von Kupfer hat. Die Schrauben *g* und *h* (Fig. 9) bilden die Axen der Taste *fk*; der Messingständer, durch welchen die Schraube *g* geht, ist stets mit *b*, dagegen der, durch welchen *h* geht, ist stets mit *c* in leitender Verbindung, beide Ständer müssen aber von einander isolirt seyn und sind deshalb oben durch ein zwischen gelegtes Stück Holz von einander getrennt. Der Schuh *fo* (Fig. 8) hat auf der hinteren Seite eine metallische Verlängerung bis zur Schraube *g*, so dafs der Schuh *fo* durch die Schraube *g* stets mit *b* in leitender Verbindung ist. Ebenso ist der Schuh *xm* durch die Gegendruckfeder *mo* und durch die rechtwinkliche Messingplatte, gegen die sich die Feder *mo* bei *o* stützt, stets mit *d* in leitender Verbindung. Ferner ist die kupferne Feder *stu* stets mit *a* und die kupferne Feder *pqr* stets mit *c* in leitender Verbindung. Die Schraube *n* dient zunächst um die Gröfse des Ausschlags der Taste zu reguliren, *n* ist mit *e* in leitender Verbindung und wenn die Taste niedergedrückt wird, so kann auch der kupferne Schuh *xm* durch *n* mit *e* in leitende Verbindung kommen; *i* ist ein Wirbel mit Holzschraube, dessen Kopf parallel mit der Taste steht, wird derselbe um 90° gedreht, so wird die Taste niedergedrückt und in dieser neuen Lage erhalten. Die Taste bewegt sich übrigens so leicht, dafs ein schwaches Anschlagen mit einem Finger genügt um sie niederzudrücken. Ruht die Taste in der Lage wie sie Fig. 8 zeigt, so berührt die Feder *stu* den Schuh *fo* bei *s*, sie hat aber keine Verbindung mit *xm*; dagegen berührt die Feder *pqr* den Schuh *xm* bei *r* und hat keine Verbindung mit *fo*. Wird die Taste niedergedrückt, so kommt *stu* ausser Verbindung mit *fo*, tritt aber in Verbindung mit *xm*; dagegen tritt *pqr* ausser Verbindung mit *xm* und kommt in Verbindung mit *fo*. An den Federn und Schuben sind

an den Stellen, wo sie mit einander in Berührung kommen können, dünne Platinplättchen aufgelöthet. Setzen wir nun, daß z. B. ein einfaches galvanisches Kupfer-Zink-Element dergestalt mit dem Apparate verbunden wird, daß vom Zink der kupferne Leitungsdraht nach *c*, vom Kupfer aber der Leitungsdraht nach *a* gehe, und es sey in *b* eine Leitung angebracht, durch welche der Strom nach *d* zurückkehren kann. Ist nun die Taste in der Lage wie sie Fig. 8 zeigt, so ist der Lauf des Stroms folgender: vom Zink durch die Säure zum Kupfer, von dort nach *a*, von *a* durch *t* und *s* in den Schuh *fv*, von dort durch die Schraube *g* nach *b*, dann durch die Leitung zurück nach *d*, von hier durch *o* und *m* in den Schuh *xm*, aus diesen bei *r* in die obere Feder und durch *c* zurück zum Zink. Wird dagegen die Taste niedergedrückt, so geht der Strom von *a* durch *t* nach *u*, von dort durch *x*, *m*, *o* nach *d*, hierauf durch die Leitung nach *b*, dann durch die Schraube *g* in den Schuh *fv*, von hier durch *p* nach *q* und *c*. In letzterer Lage der Taste durchläuft also der Strom die Leitung zwischen *b* und *d* in entgegengesetzter Richtung.

2. Anwendung des Instruments zur Verbindung zweier unter sich getrennter, jedoch geschlossener Ketten zu einer einzigen geschlossenen Kette. Wir setzen der Kürze wegen zwei galvanische Elemente voraus. Es sey das Kupfer des einen Elements mit *a* in Verbindung und die Leitung gehe von *b* zum Zink, das Kupfer des anderen sey mit *c* in Verbindung und die Leitung gehe von *d* zurück zum Zink, so werden in der Lage der Taste, wie sie Fig. 8 zeigt, beide Ketten getrennt von einander geschlossen seyn; wird aber die Taste niedergedrückt, so geht der Strom des ersten Elements von *a* nach *d*, von hier zu dem Zink des zweiten Elements, dann durch die Säure zum Kupfer des zweiten Elements und von hier durch *c* und *b* zum Zink des ersten Elements.

3. Anwendung. Dem Vorigen umgekehrt kann man das Instrument benutzen zur Zerlegung einer telegraphischen Hauptlinie mit 2 Batterien in 2 getrennte kurze Zirkel.

Es läßt sich jedoch dies einfacher dadurch erreichen, daß man die Hauptleitung durch *a* führt und die Erdplatte der Station mit *d* verbindet. Die Ständer *b*, *c* und *e*, die obere Feder und der vordere Metallschuh *f* fallen dann weg. Man hat dann auf der Zwischenstation entweder 2 Telegraphenapparate und die Auslösungstaste in der Mitte, oder 2 Tasten und den Telegraphenapparat zwischen ihnen.

4. Anwendung zur Einschaltung einer Verstärkungsbatterie. Setzen wir wieder 2 galvanische Elemente voraus, das Kupfer des ersten sey mit *a* verbunden, und die Leitung gehe von *b* zurück zum Zink. Das Kupfer des zweiten Elements sey dagegen mit *c*, das Zink aber mit *e* verbunden. Ruht die Taste in der Lage Fig. 8, so ist der Strom des ersten Elements geschlossen; zwischen *c* und *e* mangelt aber die leitende Verbindung. Wird die Taste niedergedrückt, so geht der Strom des ersten Elements von *a* nach *e*, dann zum Zink des zweiten Elements, von hier durch die Säure zum Kupfer, dann nach *c*, von hier nach *b* und endlich von dort zum Zink des ersten Elements.

5. Anwendung zum schnellen Oeffnen der einen und Schließen der anderen Kette. Das erste Element hat dieselbe Verbindung wie in No. 4, das Zink des zweiten Elements ist aber mit *d*, das Kupfer mit *e* verbunden. Man sieht hiernach leicht, wie man das Instrument zur Beobachtung der Polarisations-Erscheinungen benutzen kann, wenn man nur 2 Platten hat, die im Hauptstrom polarisirt werden. (Eine kleine Abänderung von Poggendorff's Wippe, ohne Quecksilberschluss, wie sie von mir gebraucht wurde, werde ich später beschreiben).

Drei verschiedene Abänderungen des Instruments haben lediglich einen verschiedenen Gebrauch desselben bei dem Telegraphiren zum Zweck, deshalb begnüge ich mich hier nur anzugeben wozu sie dienen können. Die Abänderung No. 1 dient zum gleichzeitigen Telegraphiren ein und derselben Depesche in zwei verschiedenen von einander getrennt bleibenden Ketten durch Unterbrechung des Stroms.

Die zweite Abänderung hat denselben Zweck, wenn durch Herstellung des vorher unterbrochenen Stroms die Zeichen gegeben werden sollen. Die dritte Abänderung dient zur Verbindung zweier getrennter Ketten zu einer einzigen mit Einschaltung einer Verstärkungsbatterie auf der Verbindungsstation.

Endlich bleibt noch die Verbindung zweier Tasten übrig zum Gebrauch beim Telegraphiren, wie dieß z. B. bei dem einfachen Nadelapparat der Fall ist. Bezeichnen hier a' , b' , c' , d' dasselbe für die zweite Taste, was a , b , c , d für die erste Taste (Fig. 8 u. 9), so geht wenn der Stationsapparat in Ruhe ist, d. h. wenn das Telegraphiren von der anderen Station her erwartet wird, die Hauptleitung durch a nach b , von hier durch einen Verbindungsdraht nach a' und folglich nach b' , und von hieraus weiter. c und d , c' und d' sind, wenn die Tasten ruhen, wie in Fig. 8, außer leitender Verbindung, weil der Theil qr der beiden oberen Federn fehlt. c ist mit d' und d mit c' leitend verbunden, die Zuleitungsdrähte der Stationsbatterie führen nach c und d . Soll telegraphirt werden, so wird um ein Zeichen zu geben entweder die eine oder die andere Taste niedergedrückt, je nachdem der Strom in der einen oder der anderen Richtung die Kette durchlaufen soll.

Es versteht sich, daß bei der Ausführung des Instruments der Punkt t , wo die Feder stu mit der Leitung von a verbunden ist, weiter nach c zu liegt als dieß die Zeichnung angiebt, um dem Theil st der Feder mehr Elasticität zu geben. In der Zeichnung ist dieser Theil der größeren Deutlichkeit wegen etwas verschoben worden, ebenso wie die Schrauben nicht angegeben sind, vermittelt welcher die Leitungsdrähte in den Ständern b , c , d , e festgeschraubt werden.

Kiew im März 1853.

XI. Ueber die Berechnung der Axenwinkel der zweiaxigen Krystalle; von E. Wilde gegen Hrn. Zamminer.

In einer in diese Annalen (Bd. 80, S. 225) aufgenommenen Abhandlung habe ich nachgewiesen, daß die von Rudberg berechneten Axenwinkel der zweiaxigen Krystalle einer Berichtigung bedürfen. Rudberg hat nämlich seinen Rechnungen die für die Lichtgeschwindigkeit von Fresnel gefundenen Formeln zum Grunde gelegt, diese Formeln aber nicht im Sinne der Undulationstheorie, wie Fresnel es wollte, sondern in dem der Emanationstheorie genommen, und diess in der Voraussetzung gethan, daß beide Theorien zu denselben Resultaten führen müßten. Daß dem nicht so ist, die Ergebnisse, die aus beiden hervorgehen, vielmehr verschieden sind, hierauf habe ich in jener Abhandlung zunächst aufmerksam gemacht. Im Sinne der Undulationstheorie habe ich dann die Richtungen, in denen die Frontebenen der zu beiderlei Strahlen gehörigen Aetherwellen mit gleicher Geschwindigkeit durch die zweiaxigen Krystalle sich fortpflanzen, als die *wahren Krystall-Axen* angesehen, und auf diesem Wege den berechneten Axenwinkel des Arragonits in beinahe vollkommener Uebereinstimmung mit den Messungen erhalten, während sich aus den Rechnungen Rudberg's die bedeutende Differenz von 2° ergibt. In eben jener Abhandlung habe ich auch noch den Axenwinkel des Topases berechnet, und denselben zwar in besserem Einklange mit den Beobachtungen, als Rudberg es vermochte, nichtsdestoweniger aber mit einer Differenz von 7° gefunden, wie ich diess auch nicht anders erwartet hatte, weil die Varietäten dieses Krystalles ganz verschiedene Axenwinkel haben, seiner Bildung also nicht ein allgemeines Gesetz, wie es von der Theorie vorausgesetzt werden muß, zum Grunde liegt. Die Vergleichung der gemessenen Axenwinkel mit den theoretischen Resul-

taten, fügte ich in jener Abhandlung hinzu, sey insofern von folgenreicher Bedeutung, als nur auf diesem Wege über die Wahrheit der von Fresnel behaupteten Theorie der doppelten Brechung mit Zuverlässigkeit entschieden werden könne.

Diese meine Abhandlung hat bei Hrn. Zamminer (Ann. der Chemie und Pharmacie von Woehler und Liebig, Bd. 76, S. 121) eine nichts weniger als beifällige Aufnahme gefunden, wie ich jetzt erst aus der letzten trefflichen Arbeit des Hrn. Heufser (diese Ann. Bd. 89, S. 532) in Zürich ersehe. »Er könne, sagt Hr. Zamminer, in meinen Rechnungen weder eine Berichtigung der Rudberg'schen erkennen, noch sie überhaupt in Harmonie mit der doppelten Strahlenbrechung bringen. Er wolle nicht darauf eingehen, wie die aus der Fresnel'schen Theorie hervorgehenden Formeln in die Sprache der Emanations-Hypothese zu übersetzen seyen; diess aber sey offenbar, daß Rudberg ganz mit Recht die Fresnel'schen Formeln im Sinne der Emanations-Hypothese genommen habe, *da es doch wohl unter allen Umständen Strahlen sind, was man sieht, und nicht Wellebenen*. Ich (Wilde) hätte schon daraus, daß ich bei dem Axenwinkel des Topases die Theorie und die Messungen nicht übereinstimmend fand, entnehmen müssen, daß der von mir eingeschlagene Weg nicht der richtige sey. Am wenigsten aber dürfte Rudberg der Vorwurf einer unrichtigen Anwendung der Theorie treffen u. s. w. u. s. w.«

Es bedarf wohl kaum der Erwähnung, daß die Einwürfe, die Hr. Zamminer hier macht, nur aus einer unklaren Auffassung der vorliegenden Sache entstanden sind. Denn da er besonders diess geltend macht, »daß es doch wohl unter allen Umständen Strahlen sind, was man sieht, und nicht Wellebenen,« so scheint es ihm unbekannt zu seyn, daß man in der neueren Optik unter der Verbreitung des Lichtes durch Strahlen eben nichts anderes, als seine Verbreitung durch die Frontebenen der Aetherwellen verstehe. Daß es übrigens weder Strahlen noch Wellebenen sind,

was man sieht, dafs wir vielmehr durch die von den Wellenebenen im Auge erregte Empfindung nur Gegenstände sehen können, darüber will ich mit Hrn. Zamminer nicht weiter rechten, sondern ihn nur noch daran erinnern, dafs es doch wohl seine Pflicht gewesen wäre, es nicht unerwähnt zu lassen, wie mir nach meiner Ansicht von der Sache beim Arragonit gelungen ist, was den Bemühungen Rudberg's nicht gelingen wollte.

Seit der Veröffentlichung jener meiner Arbeit hat unterdeß Hr. Heufser (außer der vorhin erwähnten Abhandlung auch noch in diesen Ann. Bd. 87, S. 454), ganz in Uebereinstimmung mit meiner Ansicht, die wahren Axenwinkel des Schwerspaths in verschiedenem homogenen Lichte sowohl aus den von ihm selbst mit aller Sorgfalt ermittelten Brechungscoëfficienten, als auch aus den gemessenen scheinbaren Axenwinkeln bestimmt, und auch bei diesem Krystalle die Natur und die Theorie in demselben Einklange gefunden, den ich bereits beim Arragonit nachgewiesen hatte. Es wird nun also wohl Hrn. Zamminer nichts anderes übrig bleiben, als entweder auch die Natur des Irrthums anzuklagen, oder zuzugeben, dafs meine Behauptungen wahr sind.

Hr. Heufser hat zwar schon die Güte gehabt, meine Abhandlung gegen das Urtheil des Hrn. Zamminer zu vertheidigen (diese Ann. Bd. 89, S. 538); da dasselbe aber bereits eine weitere Verbreitung gefunden hat, wie ich aus eben dieser Abhandlung des Hrn. Heufser entnehme, so habe ich es um so mehr für meine Pflicht erachten müssen, auch meinerseits diese Sache zur Sprache zu bringen, so grofs auch die Abneigung ist, die ich gegen solche öffentlich geführten Discussionen habe.

XII. *Zwei neue stereoskopische Methoden; von W. Rollmann.*

Zu der großen Zahl der schon bekannten, durch Wheatstone, Dove, Brewster und Wilde entdeckten, stereoskopischen Methoden habe ich folgende neue gefunden.

1. Spiegelstereoskop, bestehend aus zwei Spiegeln und zwei Zeichnungen.

Man lege zwei ganz gleiche stereoskopische Zeichnungen in gleicher Lage horizontal vor sich hin, so daß ihre Mittelpunkte etwa den Abstand der Augenmittelpunkte von einander haben, und stelle dann zwischen beide einen senkrechten Spiegel, dessen spiegelnde Fläche z. B. nach links gekehrt sey. Dann sehe man mit dem rechten Auge die Figur rechts und mit dem linken das Spiegelbild der Figur links an. Die direct gesehene Zeichnung und die durch den Spiegel umgekehrte erzeugen dann den Körper. — So weit gleicht diese Methode der von Dove in diesen Annalen Bd. 83, S. 187 beschriebenen. Nur sieht man bei meiner Stellung des Spiegels und der dazu gehörigen Zeichnung diese selbst noch links neben dem Relief liegen.

Stellt man nun neben den ersten noch einen zweiten Spiegel, dessen spiegelnde Fläche nach rechts gewendet ist, so daß die Rückwände beider zusammenfallen, dann findet das so eben für die rechte Seite Beschriebene für beide Seiten des Doppelspiegels statt. Man sieht auf jeder Seite ein Relief, und zwar das eine concav das andere convex.

Bei Vergleichung beider Reliefs tritt die bekannte Erscheinung, daß sie verschiedene Tiefe zeigen, recht deutlich hervor. Zwei nebeneinander liegende abgestumpfte Kegel haben z. B. die kleinen Schnittflächen von so auffallend verschiedener Größe, daß die Differenz Keinem entgehen kann.

Man kann zu diesem Stereoskop alle Zeichnungen von Hessemer verwenden, wenn man die eine auf der Rück-

seite durchzeichnet, d. h. ihr Spiegelbild benutzt. Die symmetrischen Zeichnungen werden dadurch natürlich zu gleichen.

2. Farbenstereoskop, bestehend aus einer farbigen Doppelzeichnung und zwei gefärbten Gläsern.

Man zeichnet zwei zusammengehörige Körperansichten um *denselben* Mittelpunkt, die eine für das rechte, die andere für das linke Auge. Wenn es nun ein Mittel giebt, jede Ansicht nur dem Auge sichtbar zu machen, für welches sie bestimmt ist, die andere demselben aber gleichzeitig auszulöschen, so muß man offenbar beim Ansehen der Doppelzeichnung und Anwendung dieses Mittels das entsprechende Relief sehen. Es läßt sich dies Unsichtbarmachen je einer Ansicht für das entgegengesetzte Auge beinahe vollkommen dadurch erreichen, daß man die Zeichnungen in Farben ausführt und sie durch passend gefärbte Gläser besieht. Mir gelang dies ganz gut bei einer blau und gelben Zeichnung. Durch ein rothes Glas gesehen, zeigten sich fast nur die blauen Linien, durch ein blaues dagegen nur die gelben; und zwar beide sehr dunkel. Eine blau und rothe Zeichnung war zwar für das rothe Glas eben so gut, weit weniger geeignet aber für das blaue, da die rothen Linien sich durch dasselbe viel matter zeigten als die gelben. Andererseits waren die gelben Linien durch das rothe Glas eben so wenig sichtbar als rothe. Aus diesen Gründen mußten die genannten Farben gewählt werden.

Die, beiden Zeichnungen etwa gemeinschaftlichen, Linien können schwarz seyn.

Durch Umdrehen der Zeichnung um 180° , oder durch Vertauschen der Gläser erhält man das entgegengesetzte Relief ¹⁾.

Stargard im August 1853.

1) Aus Dingler's polytechn. Journ. Bd. 124 ersehe ich so eben zu meinem Bedauern, daß das neulich (Ann. Bd. 89, S. 286) von mir beschriebene Spiegelstereoskop bereits 1851 von Brewster construirt worden ist. R.

XIII. *Notiz über die Polarisation des Lichts bei Brechung desselben durch Metall;*
von W. Rollmann.

Das einzige Metall, welches dünn genug dargestellt wird um diaphan zu seyn, ist Gold. Biot fand, daß zwei Goldblättchen hinreichend seyen das directe Sonnenlicht vollständig zu polarisiren. Ich habe Goldblättchen sowohl als polarisirende, wie auch als analysirende Vorrichtung und endlich als beides angewandt und stets verschiedene Wirkungen gesehen. Ist das Licht nicht sehr intensiv, so darf man nur ein einziges Blättchen anwenden, weil das Gesichtsfeld sonst zu dunkel erscheint. Als Zerleger gebraucht, zeigt ein Goldblättchen sehr deutlich die Farben der dünnen Gypsplatten, der gekühlten Gläser u. s. w.; aber natürlich sind dieselben modificirt durch die eigene blaugrüne Farbe des Goldes.

Läßt man geradlinig polarisirtes Licht durch ein geneigtes Goldblättchen gehen und betrachtet in demselben durch den Turmalin einen senkrecht zur Axe geschnittenen Kalkspath, so zeigen sich, wenn das Goldblättchen so wie der Zerleger um 45° gegen die Polarisations Ebenen gedreht sind, die Erscheinungen der elliptischen Polarisation. Die Farbenringe sind im ersten und dritten Quadranten enger als im zweiten und vierten, das Kreuz ist in zwei Hyperbeln verwandelt, deren Scheitel sich nicht treffen.

Brewster's Entdeckung der elliptischen Polarisation durch Reflexion an Metallen ist also hierdurch ergänzt.

Wenn man in obigem Versuche alles Andere ungeändert läßt, und nur statt des durchgelassenen das vom Goldblatt reflectirte Licht durch den Zerleger und Kalkspath betrachtet, so zeigt sich die complementäre Figur, die man im durchgelassenen Lichte erhält, wenn der Turmalin um 90° gedreht wird.

Der Versuch ist nicht ganz leicht anzustellen, da durch

das Goldblättchen sich die Ringfigur nur schwer in ihrer wahren Gestalt erkennen läßt. Will man durch den Turmalin gut sehen, so muß er natürlich grün seyn.“

Das sind die sicher erlangten Resultate, über einiges Andere bin ich wegen Mangels an experimentellen Hilfsmitteln im Unklaren geblieben.

XIV. *Notiz über das Tönen der Nebenbatterie; von Knochenhauer.*

Schon im vergangenen Jahre machte mich mein Sohn, der den in den Sitzungsberichten der Wiener Academie Bd. X, p. 219 mitgetheilten Versuchen bisweilen beiwohnte und bei der Nebenbatterie stand, darauf aufmerksam, daß an ihr ein Ton vernehmbar wäre, auch wenn kein Funke über den mit ihr verbundenen Funkenmesser schlug. Ich hielt diese Beobachtung für eine Täuschung, indem ich annahm, daß er den durch den ganzen Saal hörbaren Funken der Hauptbatterie in die Nebenbatterie verlegte; als er indess auch in diesem Jahre seine Behauptung wiederholte, ließ ich von einem Gehülfen die Maschine drehen und stellte mich zur näheren Untersuchung bei der Nebenbatterie hin. In der That giebt sie bei jeder Entladung der Hauptbatterie, mag sie sich über ihren Funkenmesser entladen oder nicht, einen deutlichen Ton von sich, etwa der Art, als ob das Glas der Flaschen zerspringe; der Ton entsteht an keiner bestimmten Stelle der Flaschen, sondern kommt von der gesammten belegten Fläche her; er wird am besten vernommen, wenn man das Ohr über die Oeffnung der Flaschen hält und dabei die Entladung über die Kugeln des Funkenmessers durch eine größere Entfernung derselben von einander verhindert, weil sonst der Schall des Funkens die Wahrnehmung erschwert. Stellt man die gespannten

Drähte nach und nach weiter aus einander, so wird der Ton in dem Maafse schwächer, als sich die Nebenbatterie weniger ladet; er hört fast ganz auf, wenn man die Kugeln des Funkenmessers metallisch mit einander verbindet und dadurch die Ladung der Nebenbatterie auf ein Minimum zurückbringt. — Diese Thatsache lehrt, dafs durchs Laden einer Batterie das Glas der Flaschen in Spannung versetzt oder in seinem Molecularzustande verändert wird; da bei der Nebenbatterie die Ladung momentan ein- und austritt, so macht sich die Veränderung durch einen Ton bemerkbar.

XV. *Regenmengen in der Präsidentschaft Bengalen; größte auf Erden.*

Der neueste, die Versammlung zu Belfast im September 1852 betreffende Band des *Report of the British Association for the advancement of Science*, (welchen ich wie die früheren Bände der Liberalität des Comité dieser Association verdanke P.) enthält unter anderen vom Obersten Sykes eine Zusammenstellung der monatlichen Mitteltemperaturen und Regenmengen, welche i. J. 1851 an 127 Stationen der Präsidentschaft Bengalen von den damit beauftragten Medicinal-Beamten beobachtet worden sind. Folgende Data über die Regenmengen mögen daraus zunächst entlehnt seyn:

	Meeres- höhe. engl. Fufs.	Breite.	Länge v. Greenw.	Regenmenge i. J. 1851 engl. Zoll.
Calcutta	18	22° 33'	88° 20'	64,16
Benares		25 18	83 3	37,06
Agra		27 10	78 5	27,81
Delhi		28 31	77 13	25,08
Cachar		24 48	92 47	102,84
Debroghur		27 31	95 1	106,95

	Meeres- höhe. engl. Fufs.	Breite	Länge v. Greenw.	Regenmenge i. J. 1851. engl. Zoll.
Mymensing		24° 45'	90° 24'	109,90
Gwalparah		26 11	90 40	116,10
Darjeeling	7000	27 3	88 18	125,20
Akyab		20 8	92 56	155,07
Sylhet		24 53	91 51	209,85
Cherraponjie	4500	25 16	91 44	610,35

Der letztere Ort, der sich bereits früher nach den Beobachtungen einiger Monate als sehr regenreich erwies (Ann. Ergänzb. I. S. 370), bietet nun in dieser Beziehung, wenn auch die einzelnen Jahre nicht ganz gleich an Nässe seyn sollten, offenbar das Maximum dar, welches bisher bekannt ist. Denn seine jährliche Regenmenge (610,35 Zoll engl. = 47,71 Fufs par.) ist mehr als das Doppelte von der zu *Mahabuleshwar* am Westabhange der Ghauts (23,61 Fufs par.) und zu *Matouba* auf Guadeloupe (22,85 Fufs par.), Orten, die im Vergleich mit denen unter mittleren Breiten, auch schon wahren Sündfluthen ausgesetzt sind.

Die ungeheure Regenmenge von Cherraponjie vertheilt sich i. J. 1851 nach den Monaten folgendermassen:

	Engl. Zoll		Engl. Zoll		Engl. Zoll
Januar	0,75	Mai	115,15	September	71,70
Februar	3,05	Juni	147,20	October	40,30
März	1,30	Juli	99,40	November	
April	27,60	August	103,90	December	

Sie drängt sich also hauptsächlich in die Monate Mai bis September incl. zusammen. Ob im November und December kein Regen fiel oder keiner beobachtet wurde, ist nicht gesagt. Letzteres ist jedoch wahrscheinlicher, da auch von beiden Monaten die Temperatur-Angaben fehlen. Die Regenmenge des ganzen Jahres wäre also vielleicht noch etwas gröfser wie sie angegeben ist, wenn gleich die letzteren Monate relativ trocken seyn mögen ¹⁾.

1) Ausser dem officiellen Berichte führt Oberst Sykes auch noch Beobachtungen des Prof. Oldham an, nach welchen die Regenmenge in sieben Monaten ebenfalls 610 Zoll engl. betrug und in den Monaten November und December wirklich nicht ein einziges Schauer fiel.

Cherraponjie liegt am Süd-Abhange der Cossya Hills in Arracan, gegen welche bei den Süd-West-Monsoons die feuchten Luftströme aus den Deltas des Ganges und Brahmaputra sich brechen. In seiner Höhe, der Höhe von 4500 Fufs engl., scheinen, wie Oberst Sykes bemerkt, die meisten Wasserdämpfe zu schweben, denn auch Mahabuleshwar an den Ghauts liegt in gleicher Erhebung, während höher liegende Orte, wie das nur 134 engl. Meilen nördlichere und $3\frac{1}{2}^{\circ}$ westlichere Darjeeling, so wie das ferne Simla und Dodabetta (in den Neilgherries), wiewohl auch noch regenreich, doch viel trockener sind (Vergl. Ann. Ergänzbd. I. S. 368).

XVI. *Verlauf der Augustmeteore.*

Nach Hrn. Coulvier Gravier (*Compt. rend. T. 37, p. 288*) hat das periodisch vom 9. zum 10. Aug. erscheinende Sternschnuppen-Phänomen i. J. 1848 sein Maximum gehabt und seitdem fortwährend abgenommen. Die stündliche Maximum-Zahl der Meteore betrug nämlich nach seinen (seit 1845 zu Paris angestellten) und anderen Beobachtungen:

1837	59	1842	74	1848	113
1838	62	1843	78	1849	98
1839	65	1844	80	1850	83
1840	68	1845	85	1851	71
1841	72	1846	92	1852	60
		1847	102	1853	52

Gedruckt bei A. W. Schade in Berlin, Grünstr. 18.